

Über den Stickstoffwasserstoff N_2H_2

Gerd Fischer

1977

Über den Stickstoffwasserstoff N_2H_2

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Gerd Fischer

aus

Augsburg

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1977

Die Experimente zu vorliegender Arbeit wurden vom November 1971 bis Dezember 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Nils Wiberg

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer, dem unermüdlichen Förderer und ideenreichen Anreger, sei für sein stetes freundlich-lebhaftes Interesse am Fortgang der Arbeit, seinen wissenschaftlichen Rat und seine umfassende Hilfe recht herzlich gedankt.

Ganz besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Heinz Bachhuber: Gemeinsam mit ihm entstanden wesentliche Teile der Untersuchungen. Seine Erfahrung, sein Rat und seine Hilfe waren mir unentbehrlich.

Für zeitweilige Mitarbeit an den Problemen seien bedankt die Herren Dipl.-Chem. G. Preiner, Dipl.-Chem. H. Hackenberg, cand.chem. H. Holborn, N. Baier, J. Fütterer, G. Scheel sowie mein Freund Dr. S. K. Vasisht, der während seines Stipendienaufenthaltes die "Germaniumforschung" zum glücklichen "blauen" Ende brachte.

Ehemaligen und jetzigen Laborkollegen danke ich für ihre Kameradschaft und ihre Hilfsbereitschaft. Die Jahre, die ich mit ihnen verbrachte, werde ich nicht vergessen.

Allen Institutsangestellten, die die Voraussetzungen für die Durchführung dieser Arbeit schufen, sei gleichfalls sehr freundlich gedankt, namentlich Fr. D. Ewald, nicht nur für ungezählte zusätzliche Messungen, sondern auch dafür, daß sie die zeitliche und räumliche Beengung in ihrem Arbeitsbereich mit Fassung und ausgleichendem Humor ertrug, dem "Kältemann" H. A. Kapp, Fr. L. G. Bienlein für NMR-Spektren, Fr. L. Moser und H. K. Schönauer für die Elementaranalysen, H. H. Gressierer für die Anfertigung zahlreicher schwieriger feinmechanischer Werkstücke und Fr. G. Hanatschek für ihre freundliche Hilfe, aber auch für ihr Verständnis bei mancher Unbill und Störung ihrer Arbeit. Den Herren A. Ochs, H. Lenke und H. Giesa danke ich für fachmännischen Rat und die geschickte Anfertigung, Änderung und Reparatur vieler komplizierter Apparaturen.

Für die leihweise Überlassung des Mikrowellengenerators bin ich H. Prof. Dr. K. Gollnick zu großem Dank verpflichtet.

Schließlich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für sehr großzügige finanzielle Förderung meiner Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	5
1 Allgemeines zum Stickstoffwasserstoff N_2H_2	5
1.1 Zur Geschichte des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	5
1.2 Zur Struktur des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	12
1.2.1 Diimin	18
1.2.2 Isodiimin	22
1.3 Zur Stabilität des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	26
1.3.1 Isomerisierungsstabilität der N_2H_2 -Isomeren	27
a. Thermodynamisch - energetische Fragen	27
b. Kinetisch - mechanistische Fragen	31
1.3.2 Zur Zersetzungsstabilität der N_2H_2 -Isomeren	34
a. Thermodynamisch - energetische Fragen	34
b. Kinetisch - mechanistische Fragen	35
2 Zur Darstellung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	39
2.1 Rückblick	39
2.1.1 Zur Darstellung von N_2H_2	39
2.1.2 Zum Nachweis von N_2H_2	42
2.1.3 Zur Isolierung von N_2H_2	44
2.2 N_2H_2 durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden	46
2.2.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalimetall-tosylhydraziden	46
a. Darstellung	47
b. Charakterisierung	47
c. Struktur	47
2.2.2 Produkte der Thermolyse fester Alkalimetall-tosylhydrazide	49
Isolierung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	
2.2.3 Ablauf der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden	53
2.3 N_2H_2 und andere Stickstoffwasserstoffe durch Radiolyse von Hydrazin	55
2.3.1 Bisherige Ergebnisse	55
2.3.2 Produkte der Radiolyse von Hydrazin	56
a. Zur N_2H_2 -Bildung durch Radiolyse von Hydrazin	56
b. Zur Bildung anderer Stickstoffwasserstoffe durch Radiolyse von Hydrazin	58

	Seite
2.3.5 Ablauf der Radiolyse von Hydrazin	60
2.4 Ausblick	62
2.4.1 Weitere Quellen für den Stickstoffwasserstoff N_2H_2	62
a. Triazaniumsulfat als N_2H_2 -Quelle	62
b. Retro-Diels-Alder-Reaktionen als Quelle für N_2H_2	63
2.4.2 Die Darstellung von Azoverbindungen durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden als Modell einer ver- allgemeinerungsfähigen Doppelbindungssynthese	65
a. Zur Darstellung und Charakterisierung von HNO aus Alkalimetall-tosylhydroxylamiden	66
b. Zur Darstellung von Singulett-Sauerstoff $^1O_2$ aus Natrium-tosyl-peroxid	67
3 Strukturklärende spektroskopische Untersuchungen an N_2H_2	68
3.1 Massenspektrometrische Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2	68
3.1.1 Bisherige massenspektrometrische Untersuchungen	68
3.1.2 Massenspektrometrische Untersuchungen I: Zur Existenz isomerer Stickstoffwasserstoffe der Summenformel N_2H_2	70
a. Quellen für N_2H_2 -Isomere	70
b. Methoden der N_2H_2 -Isomerisierung	73
c. Zur Struktur der N_2H_2 -Isomeren	74
3.1.3 Massenspektrometrische Untersuchungen II: Über Bildungswärmen und Bindungsdissoziationsenergien des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	75
a. Allgemeines	75
b. Experimentelles	78
c. Bildungsenthalpie des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 ...	80
d. NH - und NN -Dissoziationsenergien der Stick- stoffwasserstoffe N_2H_n ($n = 0 - 4$)	83
3.2 Photoelektronenspektrometrische Untersuchungen des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2	90
3.3 Ultraviolett-spektroskopische Untersuchungen der Stick- stoffwasserstoffe N_2H_2	93
3.3.1 Bisherige Untersuchungen	93
3.3.2 Eigene Untersuchungen	94
3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen im Zusammen- hang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2	96
3.4.1 Allgemeines	96
3.4.2 Bisherige schwingungsspektroskopische Untersuchungen ...	98

	Seite
3.4.3 Eigene Untersuchungen	103
a. Infrarotspektrum von N_2H_2 aus Lithium-, Natrium- und Kaliumtosylhydrazid	103
b. Infrarotspektroskopische Hinweise auf konfigurationsisomere Stickstoffwasserstoffe N_2H_2	107
c. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an deuteriertem N_2H_2	115
4 Chemisches Verhalten von N_2H_2	120
4.1 Die Thermolyse von N_2H_2	120
4.1.1 Rückblick	120
4.1.2 Zur Thermolysetemperatur von N_2H_2	123
4.1.3 Zu den Thermolyseprodukten von N_2H_2	125
a. Einfluß der N_2H_2 -Quelle auf die Thermolyseproduktzusammensetzung	126
b. Einfluß der Temperatur auf die Thermolyseproduktzusammensetzung	127
4.1.4 Zum Ablauf der Thermolyse von N_2H_2	128
a. Disproportionierung von N_2H_2	128
b. Zerfall von N_2H_2	129
c. Dimerisierung von N_2H_2	131
d. Spaltung von N_2H_2 (vollständige N_2H_2 -Disproportionierung)	132
4.2 Zur Photolyse von N_2H_2	134
4.3 Reaktion von N_2H_2 mit Sauerstoff und anderen Doppelbindungssystemen	137
4.4 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Einfachbindungssystemen	140
4.5 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Ammoniak	141
4.6 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Säuren	145
C. Experimenteller Teil	146
Experimentelles zu 2.2.1: Darstellung von Alkalimetall-tosylhydraziden	145
a) Zur Wahl des Metallierungsmittels	146
b) Zur Wahl des Reaktionsmediums	147
c) Einzelheiten zur Darstellung der Alkalimetall-tosylhydrazide	148
d) Charakterisierung der dargestellten Alkalimetalltosylhydrazide	152
e) Darstellung deuterierter Alkalimetall-tosylhydrazide MTH-d ₂	154

Experimentelles zu 2.2.2: Thermolyseprodukte der Alkalimetall-	
hydrazide	157
1) Qualitative Untersuchungen	157
a) Flüchtige Produkte	157
b) Feste Produkte der Thermolyse der Alkalimetall-tosyl-	
hydrazide	167
c) Isolierung von N_2H_2	168
2) Quantitative Untersuchungen	178
a) Einfluß von Strömungsdauer und Strömungsbedingungen	178
b) Einfluß von Kühltemperatur und Kühlflächengröße durch-	
strömter Röhren auf die Zusammensetzung des Thermolyse-	
gases	179
c) Einfluß des Alkalimetalls M in MTH auf die Zusammen-	
setzung der Thermolysegase	181
Experimentelles zu 2.2.3: Ablauf der Thermolyse von Alkali-	
metalltosylhydraziden	186
a) Geschwindigkeit der MTH-Thermolyse	186
b) Geschwindigkeit der MTH- d_2 -Thermolyse	195
Experimentelles zu 2.3: N_2H_2 und andere Stickstoffwasser-	
stoffe durch Radiolyse von Hydrazin	200
a) Apparatives und Versuchsdurchführung	200
b) Primärprodukte der Radiolyse von Hydrazin	206
c) N_2H_2 als Sekundärprodukt der Radiolyse von Hydrazin;	
Optimierung der N_2H_2 -Ausbeute	209
d) Untersuchungen zum Mechanismus der N_2H_2 -Bildung durch	
Radiolyse von Hydrazin	214
e) Weitere Sekundärprodukte der Radiolyse von Hydrazin	217
f) Untersuchungen zur Isolierung höherer Stickstoff-	
wasserstoffe	221
Experimentelles zu 2.4.1: Weitere Quellen für den Stickstoff-	
wasserstoff N_2H_2 : Triazaniumsulfat	224
Experimentelles zu 2.4.2: Zur Darstellung von HNO	225
1) Darstellung von Alkalimetall-tosylhydroxylamiden	225
a) Allgemeines	225
b) Musteransätze zur Darstellung von Alkalimetall-tosyl-	
hydroxylamiden	226
2) Produkte der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydroxyl-	
amide	229
a) Thermolysegaszusammensetzung	229
b) Abhängigkeit der Thermolysegaszusammensetzung vom Metall	
M in Alkalimetall-tosylhydroxylamiden	233
c) Abhängigkeit der Thermolysegaszusammensetzung der Alka-	
limetall-tosylhydroxylamiden MTHA (M = Li, K, Cs) von	
der Thermolysetemperatur	235
Experimentelles zu 2.4.2: Zur Darstellung von Singulett-	
Sauerstoff	237

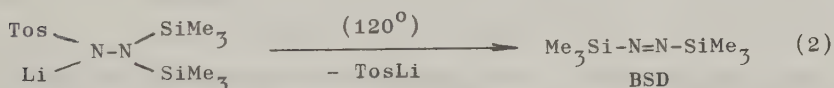
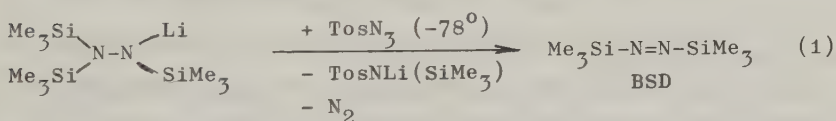
Experimentelles zu 3.1: Massenspektrometrische Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2	240
1 Allgemeines zum apparativen Aufbau	240
2 Allgemeines zur Messung von Auftrittsenergien	241
2.1 Meßmethode	241
2.2 Bestimmung und Auswertung von Auftrittspotentialen	243
2.3 Zur Frage der Knicke in den Ionenstrom(differenz)kurven	246
2.4 Zur Frage der Überschußenergie von Ionen	249
3 Durchgeführte Messungen	250
3.1 Messungen bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV	250
3.2 Zu den Messungen bei niedriger Ionisierungsenergie	252
3.3 Messung von Auftrittsenergien	255
Experimentelles zu den Kapiteln 3.4 und 3.3: IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen an N_2H_2	256
1 Apparatives	256
2 IR-Aufnahmetechnik (Musterbeispiel IR-Spektrum von N_2H_2 aus MTH)	262
3 UV-Aufnahmetechnik	266
Experimentelles zu 4.1: Zur Thermolyse von N_2H_2	270
4.1.1 Zur Thermolyse von festem N_2H_2	270
a) Thermolysetemperatur	270
b) Produkte der Thermolyse von festem N_2H_2	274
4.1.2 Zur Thermolyse von gasförmigem N_2H_2	280
a) Produkte der Thermolyse von gasförmigem N_2H_2	280
b) Temperaturabhängigkeit des Anteils der einzelnen Thermolyseteilreaktionen bei der Thermolyse von gasförmigem N_2H_2	282
c) Thermolyse von N_2H_2 -Gas bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck	283
Experimentelles zu 4.2: Zur Photolyse von N_2H_2	286
4.2.1 Zur Photolyse von gasförmigem N_2H_2	286
4.2.2 Zur Photolyse von festem N_2H_2	288
Experimentelles zu 4.3: Zur Reaktion von N_2H_2 mit Sauerstoff und anderen Doppelbindungssystemen	291
4.3.1 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Sauerstoff	291

	Seite
4.3.2 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Doppelbindungssystemen	292
a) Hydrierungen in der Gasphase	292
b) Hydrierungen in aprotischen, organischen Lösungs- mitteln	293
α) Allgemeines	294
β) Einfluß der Konzentration der zu hydrierenden Substanz auf die Hydrierausbeute	294
γ) Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute von Hydrierungen mit N_2H_2	296
δ) Musteransatz für die Hydrierung einer CC-Doppel- bindung	297
Experimentelles zu 4.4: Zur Reaktion von N_2H_2 mit Einfach- bindungssystemen	298
Experimentelles zu 4.5: Zur Reaktion von N_2H_2 mit Ammoniak ..	299
4.5.1 Reaktion von thermolytisch aus LiTH erzeugtem N_2H_2 mit NH_3	300
4.5.2 Reaktion von radiolytisch aus N_2H_4 erzeugtem N_2H_2 m. NH_3	304
a) Kondensationstemperatur 77 K	304
b) Kondensationstemperaturen unter 20 K	304
4.5.3 Reaktion von thermisch aus $N_3H_7SO_4$ erzeugtem N_2H_2 mit NH_3	306
4.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen von N_2H_2 mit NH_3	306
Experimentelles zu 4.6: Zur Reaktion von N_2H_2 mit Säuren	308
4.6.1 Zur Reaktion von N_2H_2 mit konz. H_2SO_4	308
4.6.2 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Phosphorpentoxid	309
4.6.3 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Chlorwasserstoff	310
D. Zusammenfassung	313
E. Literatur	318

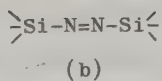
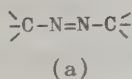
Über den Stickstoffwasserstoff N_2H_2

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Mit Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) konnte vor einigen Jahren im Arbeitskreis N. Wiberg¹⁾ erstmals ein "metallorganisches" Derivat des Diimins $HN=NH$ auf folgenden Wegen dargestellt werden ($Tos=p-CH_3C_6H_4SO_2$):



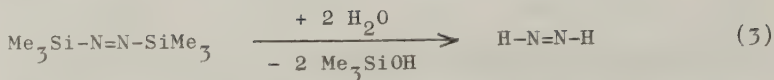
Das "Azosilan", dem das charakteristische Atomgerüst (b) zugrunde liegt, unterscheidet sich in seinen Eigenschaften wesentlich von den gruppenhomologen "Azoalkanen" mit dem Atomgerüst (a):



So ist BSD zum Unterschied zu den gelten, unter Normalbedingungen luft- und thermostabilen Azoalkanen blau, an Luft selbst bei -78° entzündlich und oberhalb -35° thermolabil.

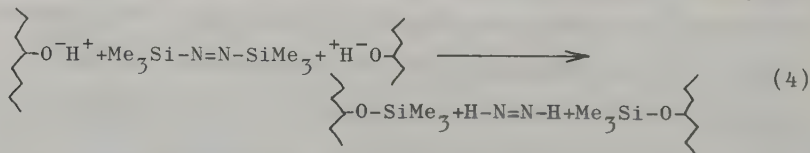
Auch bezüglich der Hydrolyseempfindlichkeit unterscheidet sich BSD von den Azoalkanen; letztere lassen sich mit Wasser ohne chemische Veränderung vermischen, während BSD mit Wasser nach folgender Reaktion zu Trimethylsilanol und Diimin abre-

agieren kann:



Auf die Bildung des unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbaren, bei Normaltemperatur extrem thermolabilen und daher bei der Hydrolyse von BSD nur als reaktive Zwischenstufe auftretenden Diimins weist dabei der Befund, daß das System $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ in einer für Diimin charakteristischen Weise²⁾ Olefine zu hydrieren vermag³⁾. So stellt BSD zum Unterschied von Azoalkanen eine praktische Diiminquelle dar. (Auf andere, bisher genutzte Diiminquellen wird im Abschnitt 2.1.1 näher eingegangen.)

Die in wäßriger Phase - insbesondere in Anwesenheit von Säuren - rasch unter Diiminbildung erfolgende Reaktion (3) regte naturgemäß zu der Frage nach der Möglichkeit an, durch Hydrolyse von BSD Diimin in der Gasphase "unter geeigneten Bedingungen" erstmals in Reinsubstanz zu synthetisieren und dann durch rasches Abscheiden an genügend tiefgeköhlten Flächen in die metastabile feste Phase zu überführen. Mir wurde deshalb zunächst die Aufgabe gestellt, zu prüfen, ob sich gasförmiges BSD mit im Hochvakuum nicht flüchtigen Säuren (z.B. einer Polystyrolsulfonsäure) gemäß

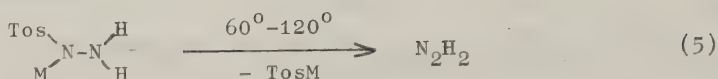


unter Diiminbildung umsetzen läßt. Im Falle eines Reaktionserfolges wäre dann Diimin auf folgende einfache Weise zugänglich: Man hätte das leicht flüchtige BSD im Hochvakuum durch ein mit der Polysäure gefülltes Glasrohr zu leiten und das am Rohrende austretende, durch die Reaktion mit der Polysäure entstandene, stark

verdünnte - und deshalb wohl kurze Zeit haltbare⁴⁾ - Diiminas auf tiefgekühlten Flächen abzuscheiden und nachzuweisen.

Alle durchgeführten Versuche zur Reaktion von gasförmigem BSD mit einer Polysäure scheiterten indes: Die protolytische Spaltung der SiN-Bindung erfolgte so langsam, daß kein nennenswerter Reaktionsumsatz (4) während der relativ kurzen Verweilzeit von BSD in dem mit der Polysäure gefüllten Glasrohr stattfand. Offensichtlich benötigte man rascher als BSD hydrolysierende Diiminderivate wie etwa Bis(trimethylgermyl)diimin $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}-\text{GeMe}_3$ mit der protolytisch sehr labilen GeN-Bindung bzw. Bis(trimethylstannyl)diimin $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}=\text{N}-\text{SnMe}_3$ mit der protolytisch extrem labilen SnN-Bindung. Zum einen wurde daher versucht, die bisher unbekannten Diiminderivate des Typs $\text{Me}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{E}'\text{Me}_3$ (E, E' = Si, Ge, Sn) zum Zwecke ihrer anschließenden Umwandlung in Diimin auf dem Wege (1) bzw. (2) darzustellen. Die Synthese der erwähnten Diimine bereitete indes unerwartete Schwierigkeiten. So konnten bisher die germylgruppenhaltigen Diimine $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{GeMe}_3$ sowie $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}-\text{GeMe}_3$ nur mit Mühe und in kleinen Mengen mit noch unbefriedigenden Ausbeuten, denkbare stannylgruppenhaltige Diimine überhaupt nicht dargestellt werden. Eine Umwandlung der Germyldiimine in Diimin auf dem oben beschriebenen Weg scheiterte ebenfalls.

Um das Problem der Reinisolierung von Diimin dennoch zu lösen, wurde zum anderen versucht, Diimin auf dem im Falle von BSD bewährten Weg (2) direkt zu gewinnen. Wie nachfolgend ausgeführt wird, ließ sich die Reaktion (M = Alkalimetall)



in der Tat verwirklichen und gebildetes N_2H_2 in Reinsubstanz isolieren. Im einzelnen konnte darüber hinaus die Bildung isomerer Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 in wechselnden, vom verwendeten Alkalimetalltosylhydrazid ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sowie von den Darstellungsbedingungen abhängigen Ausbeuten nachgewiesen werden.

Der nachfolgende allgemeine Teil der Doktorarbeit gliedert sich entsprechend dem bisher Ausgeführten und dem hiermit in Verbindung Stehenden in folgende Abschnitte: Darstellung und Thermolyse von Alkalimetalltosylhydraziden, strukturklärende (massen-, photoelektronen-, ultraviolett- und infrarotspektroskopische) Untersuchungen des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 , sowie chemisches Verhalten des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 . Diesen drei Hauptabschnitten geht ein allgemein zu Geschichte, Struktur und Stabilität von N_2H_2 Stellung nehmender Abschnitt voraus. Für die im Zusammenhang mit der Darstellung und den Eigenschaften von Diiminderivaten $\text{Me}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{E}'\text{Me}_3$ ($\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}$) stehenden Untersuchungen vergleiche l.c. 90,187).

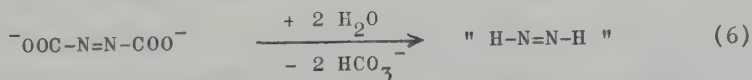
B. Allgemeiner Teil

B. Allgemeiner Teil

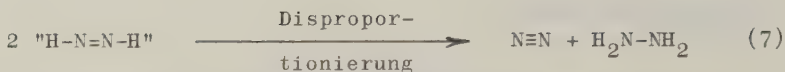
1 Allgemeines zum Stickstoffwasserstoff N_2H_2 -

1.1 Zur Geschichte des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 -

Die große Bedeutung der organischen Azoverbindungen seit ihrer Entdeckung durch Peter Griess im Jahre 1885 insbesondere für die Farbstoffchemie führte naturgemäß und schon frühzeitig zur Frage nach der Existenz und der Isolierbarkeit des Azostammkörpers, des Diimins (Azowasserstoff) $HN=NH$. Bereits der erste Bearbeiter des Problems, Thiele, fand noch im vorigen Jahrhundert (1892) eine im wesentlichen auch heute noch gültige Antwort auf die gestellte Frage, wenn er seine Untersuchungsergebnisse wie folgt zusammenfaßt⁵⁾: "Es scheint also nach all diesen Versuchen, als ob die Muttersubstanz der Azokörper, das Diimid, für sich nicht existieren könne". Thiele hatte nämlich beobachtet: "... wenn man azodicarbonsaures Kalium mit Wasser übergießt, so löst es sich unter lebhafter Gasentwicklung auf, und bei Sommertemperatur ist die anfangs gelbe Lösung schon nach ein bis zwei Minuten entfärbt". Da als Hydrolyseprodukte (neben Kaliumkarbonat) äquivalente Mengen Stickstoff und Hydrazin aufgefunden wurden, nimmt er an, daß die nach Decarboxylierung von Azodicarbonat gemäß

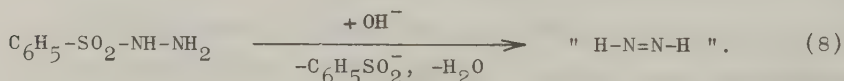


zu erwartende Produktverbindung Diimin rasch unter Disproportionierung nach



zerfallen würde und deshalb nicht isolierbar sei.

Zwölf Jahre später postuliert Raschig (1910)⁶⁾ Diimin als Zwischenstufe der Zersetzung von Benzolsulfonsäure-hydrazid mit Alkalilauge bei 100°:



Aus dem Auftreten äquivalenter Mengen Stickstoff und Wasserstoff schloß er auf einen Zerfall des intermediär entstandenen "nicht existenzfähigen" Diimins nach

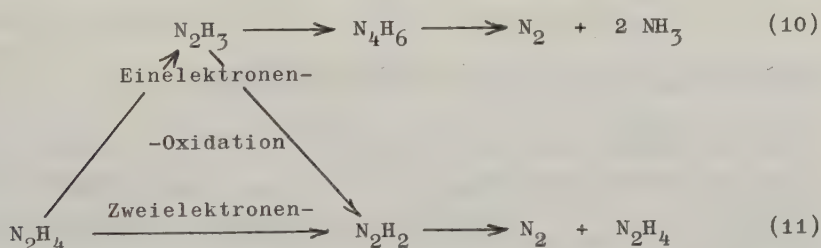


und interpretiert (ähnlich wie Wieland im Jahre 1913⁷⁾) Thieles Versuche wie folgt: "Thieles Resultat ist dem Umstande zuzuschreiben, daß bei seinem Versuche der entstehende Wasserstoff sich auf ein zweites Mol. Azodicarbonsäure warf und Hydrazodicarbonsäure bildete, die dann beim Ansäuern Hydrazin gab".

Der - gemessen an der Intention - enttäuschende, die Existenz des Diimins nicht erweisende Ausgang der Experimente, ihre widersprüchlichen Ergebnisse und der Zweifel der Erstbearbeiter an der Isolierbarkeit des Diimins ließen die Arbeiten von Thiele und Raschig bis in die Mitte der zwanziger Jahre, als umfangreiche Untersuchungen zur Oxidation von Hydrazin in wäßriger Phase mit mehr mechanistischer Zielsetzung begannen, die einzigen bleiben. Dabei

konnten die zunächst widersprüchlichen Resultate der über Diimin als Zwischenstufe formulierten Hydrazin-Oxidation (Cuy und Bray (1924)⁸⁾, Kirk und Browne (1928)⁹⁾) erst Jahrzehnte später durch Higginson (1953)¹⁰⁾ und später von Kahn und Powell (1954)¹¹⁾ auf Grund von Untersuchungen mit ¹⁵N-markiertem Hydrazin plausibel mit der Konkurrenz zweier Reaktionen erklärt werden:

Reaktionsschema 1:



Entsprechend der später durch Karp und Meites (1962)¹²⁾ bestätigten Hypothesen von Higginson entsteht hiernach Diimin als Zwischenstufe aus Hydrazin immer durch eine Zweielektronenoxidation (z.B. mit Tl(III), Cr(VI), V(V)), gelegentlich auch über eine Folge von Einelektronen-Oxidationsschritten (z.B. mit $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, aber nicht mit Ce(IV), Fe(III)). Einige Jahre nach Higginsons Hinweis auf Diimin als Zwischenstufe der Hydrazinoxidation gelang dann Foner und Hudson (1958)⁴⁾ der direkte massenspektrometrische Nachweis von Diimin in den gasförmigen Produkten der mikrowellenenergetischen Zersetzung von Hydrazin (sowie auch von Stickstoffwasserstoffsäure) unter vermindertem Druck (0,05 Torr, elektrodenlose Entladung von ca. 6 MHz): Nach Durchgang durch eine mit Trockeneis gekühlte Falle bestand das Reaktionsgas - laut Massenspektrum - aus H_2 , N_2 , NH_3 und sehr wenig N_2H_2 . Es lieferte an mit flüssigem

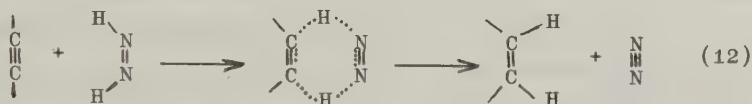
Stickstoff gekühlten Flächen einen aus farblosen und gelben Bestandteilen zusammengesetzten Belag, in welchem nach raschem Verdampfen massenspektroskopisch Teilchen der Masse 30 (N_2H_2) neben viel NH_3 und anderen Produkten nachweisbar waren.

Mit dem direkten Nachweis des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 im Jahre 1958 schließt der erste Geschichtsabschnitt des Diimins, also die Zeit bis zum eindeutigen Nachweis der Existenz eines extrem labilen und deshalb wohl nur bei sehr tiefen Temperaturen metastabilen Teilchens der Summenformel N_2H_2 .

In den Jahren nach 1958 konzentrierte sich die Diiminforschung wesentlich auf Untersuchungen über die hydrierenden Eigenschaften von Diimin, auf die Suche nach neuen Darstellungswegen für Diimin, auf strukturklärende spektroskopische und theoretische Untersuchungen und schließlich (siehe nachfolgende Doktorarbeit) auf die Isolierung und Eigenschaftsuntersuchung des reinen Diimins, sowie den Nachweis der Existenz isomerer Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 .

Auf die hydrierende Wirkung von Diimin gegenüber olefinischen Doppelbindungen wurde man auf einem Umwege im Zusammenhang mit der Wolff-Kishner-Reduktion ω -ungesättigter Ketocarbonsäuren mit Hydrazin aufmerksam. Nachdem man die Reduktionswirkung zunächst dem Hydrazin selbst zugesprochen hatte (Falciola et al. (ab 1914)¹⁴), van Alphen (1925)¹⁵), Vorisek (1932)¹⁶), Pajari (1944)¹⁷), erkannte man später, daß sie von Hydrazin nur in Anwesenheit von Luft-sauerstoff ausgeht (Aylward und Narayano (1956)¹⁸). Schließlich zeigte einige Jahre später Hünig et al. (ab 1961)¹⁹) aufgrund von Untersuchungen zur Stöchiometrie, Stereochemie und Substratspezifität der Hydrierungsreaktion, daß die hydrierende Wirkung Diimin

als Zwischenprodukt zukommt. Zu entsprechenden Ergebnissen gelangten unabhängig vom Arbeitskreis Hünig, die Arbeitskreise von Corey (1961)²⁰⁾ und van Tamelen (1961)²¹⁾. Das Postulat, daß die beobachtete selektive und stereospezifische, nichtkatalytische cis-Hydrierung unpolarer CC-Bindungen von Diimin als konzertiert hydrierendem Agens ausgeht,

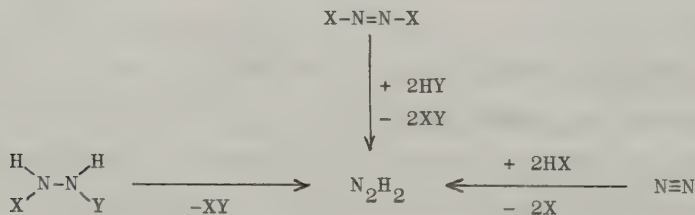


konnte durch die Bestimmung relativer Hydrierungsgeschwindigkeiten sowie durch den Befund bekräftigt werden, daß unabhängig von der Diiminquelle (z.B. (6), (8) oder (11)) Konkurrenzhydrierungen zu übereinstimmenden Produktausbeuten führten²⁾. So wurde schließlich die Hydrierung von CC-Mehrfachbindungen geradezu zur Testreaktion auf Diimin. (In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß Cycloadditionen vom Diels-Alder-Typ mit Diimin bisher nicht gelangen^{19,20,22)}).

Entsprechend den CC- wurden auch NN-Doppelbindungen durch Diimin hydriert, womit der von Thiele⁵⁾ ursprünglich vorgeschlagene Thermolyseablauf des Diimins (7) nachträglich seine plausible Bestätigung fand. Tatsächlich beruht Thieles richtige Deutung der Diiminthermolyse auf einer falschen Wertung des Reaktionsablaufs (6), (7), für den eher Raschigs Deutung zutrifft. Daß Raschig⁶⁾ statt der zu fordernden Disproportionierung einen Zerfall des von ihm durch alkalische Zersetzung von Benzolsulfonsäurehydrazid erzeugten Diimins beobachtete (8), (9), ist nach Untersuchungen von Hünig²⁾, wonach der Diiminzerfall eindeutig basenkatalysiert ist, ebenfalls verständlich.

Die elegante Nachweismethode von "Diimin in Lösung" über eine Olefinhydrierung bzw. von "gasförmigem Diimin" über eine massenspektrometrische Untersuchung führte zwangsläufig zur Suche nach neuen Darstellungswegen für Diimin. Man fand, daß die reaktive Diiminzwischenstufe in Lösung in mannigfaltiger Weise sowohl durch Redoxreaktionen des Hydrazins und seiner Derivate (z.B. (11), (13)), sowie des Stickstoffs (z.B. Stickstoffixierung²⁴), N₂-Reduktion mittels V(OH)₂^{25,66}) als auch durch Substitutionsreaktionen von Azoverbindungen (z.B. (3), (6)) zugänglich ist (näheres vgl. Abschnitt 2.1.1).

Reaktionsschema 2:



Demgegenüber blieb die Darstellung von gasförmigem Diimin, im wesentlichen auf das Verfahren der mikrowellenenergetischen Zersetzung von Hydrazin beschränkt. Da sich naturgemäß die extrem niederkonzentrierten Diiminlösungen nicht für spektroskopische Untersuchungen des Diimins eigneten, wurden alle neueren strukturklärenden Untersuchungen an dem auf die beschriebene Weise dargestellten gasförmigen Diimin in der Gasphase bzw. - nach dessen Kondensation auf tiefgekühlten Flächen - in der festen Phase vorgenommen (3.4.2). Wegen des in jedem Fall neben Diimin vorliegenden beachtlichen und nicht abtrennbaren Anteils Ammoniak (N₂H₂/NH₃-Verhältnis bestenfalls 1:5) erwies sich die Ausdeutung der Spektren des Diimin/Ammoniak-Gemisches als schwierig und problematisch; sie führte demgemäß

zu Widersprüchen und ließ keine eindeutigen Strukturaussagen zu (näheres vgl. Abschnitt 3.4). Ganz entsprechend ergaben sich Diskrepanzen bei der Beurteilung der Stabilität des mikrowellen-energetisch aus Hydrazin neben Ammoniak erzeugten Diimins (vgl. Abschnitt 4.1), was, wie die nachfolgenden Ausführungen lehren, offenbar darauf zurückzuführen ist, daß das gebildete N_2H_2 besonders in der festen Phase Bindungsbeziehungen zu Ammoniak aufnimmt und zudem strukturelle Besonderheiten aufweist. Erst mit der Entdeckung der Alkalimetall-tosylhydrazide als Quelle für reines gasförmiges Diimin (5) wurden exakte und reproduzierbare Untersuchungen zur Struktur und Stabilität von N_2H_2 möglich.

1.2 Zur Struktur des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

Aus naheliegenden Gründen standen und stehen Fragen nach der geometrischen und elektronischen Struktur der aus vier Atomen aufgebauten Verbindung N_2H_2 , dem Prototyp einer großen Verbindungsklasse, im Mittelpunkt des Forschungsinteresses am Diimin. Eine direkte experimentelle Bestimmung der N_2H_2 -Struktur ("Atomanordnung") mittels der gebräuchlichen Methoden dürfte jedoch wegen der extremen Verbindungsstabilität wohl auch in Zukunft nicht ohne weiteres möglich sein ²⁶⁾. Man ist deshalb auf quantenmechanisch-theoretische Erörterungen bzw. indirekte schwingungs- und rotationsspektroskopische Untersuchungen angewiesen. Erstere haben indes mit Berechnungsproblemen, die trotz des kleinen Moleküls hoch sind, zu kämpfen (s.unten), letztere - wie bereits angedeutet - mit den im Zusammenhang der Probenreinheit stehenden Problemen der Spektrenausdeutung (vgl. Abschnitt 3.4). Ganz entsprechendes gilt auch für die elektronische N_2H_2 -Struktur ("Elektronenanordnung"), in die beispielsweise Photoelektronen- bzw. Ultraviolett-spektren Einblicke gewähren (vgl. unten und Abschnitte 3.2 und 3.3).

Aus den bisherigen quantenmechanischen Berechnungen (vgl. Tab.1) folgt übereinstimmend, daß der Stickstoffwasserstoff N_2H_2 (Distickstoffdihydrid) in zwei konstitutionsisomeren, nur unter Aufwendung von Aktivierungsenergie ineinander umwandelbaren Formen als energieärmeres Diimin und energiereicheres Isodiimin existiert:

HN=NH
Diimin
(Diazen)

$H_2N=N$
Isodiimin
(Isodiazen)

GLO in situ	cis	1,25	1,01	115,5	20,7	15,2	14,2	10,9
Ext. GLO	¹ Iso	1,27	1,00	122	20,8	15,5	14,2	10,0
		1,28	1,00	122				
Yamabe, Kato, Yonaza ³⁴⁾	trans							
1971	cis							
Random, Hehre, Pople ³⁵⁾	trans	1,25	0,99	109,5				
1971	cis	1,25	0,99	109,5				
Ditchfield, del Bene, Pople ³⁶⁾	trans							8,98 27179 (368)
1972, SCF CI	cis							9,66 35244 (284)
Hayes, Billingsley, Trindle ³⁷⁾	¹ Iso	1,25	1,10	120				
1972 INDO								
Genson, Christoferson ³⁸⁾ 1972	trans	1,21	1,01		14,06	10,50	2,83	9,17
FSGO-SCF	cis	1,22	1,01		15,83	7,65	9,14	4,24
Baird, Swenson ³⁹⁾	trans	1,21, 1,25 ⁺	1,01	109				
1973 SCF LCAO (+CI)	cis	1,21, 1,25 ⁺	1,01	115				
Wagnière ⁴⁰⁾	¹ Iso	1,24	1,02	112,7				43792 (228)
1973 SCF	trans							24816 (403)
	cis							30018 (333)

Fortsetzung Tab.1

Autoren Jahr, Näherungs- verfahren	N ₂ H ₂	Geometrie (Å, °)			Energie von MO's (eV)					$n\pi \rightarrow \pi^*$ cm ⁻¹ (nm)
		r _{NN}	r _{NH}	∠ NNH	σ _{NH}	n	π	nπ ^a		
Baird, Barr ⁴¹⁾ 1973 SCF LCAO	¹ Iso	1,28	1,04	124						
	³ Iso	1,44	1,03	107,5 ^c 107,5 ^c						
Winter, Pfitzer ⁴²⁾ 1974 HF	trans	1,24	1,02	110	18,62	17,47	10,89	14,03		
	cis	1,24	1,03	116	20,74	15,63	14,07	11,01		
Talaty, Schwartz Simons ⁴³⁾ 1975 FSGO	trans	1,21	1,01	94	10,78	13,03	5,25	5,28		
	cis	1,22	1,00	99,4	15,40	8,70	5,14	5,69		
	¹ Iso	1,58	1,00	129	14,64	8,03	5,47	3,16		
	³ Iso	1,21	0,98	123	10,70	6,75	2,37	7,12		
Vasudevan et al. ⁴⁴⁾ 1975 SCF	trans	1,24	1,07	110	21,0	17,7	14,15	11,1	24330	(411)
	cis	1,24	1,07	110	20,7	15,8	14,7	11,1		
Ahlrichs, Stämm- len ⁴⁵⁾ 1976 HF CI	trans	1,21	1,01	109						
	cis	1,21	1,03	114						
	¹ Iso	1,22	1,02	123						
	³ Iso	1,34	1,00	114 ^c 113 ^c						

Benard, Krämer Dierksen ⁴⁶⁾	trans	1,22	1,02	107,7	16,0
1976 UHF	cis	1,21	1,02	112,9	
	¹ Iso	1,20	1,01	122,3	
	³ Iso	1,35	1,01	112, ⁴ _{7c)} 109,7	
Howell, Kirschen- baum ⁴⁷⁾	trans	1,27	1,06	105,3	16,0 12,2 9,00
1976 SCF	cis	1,26	1,06	11,5 18,4	13,3 12,2 9,5
v. Niessen et al. ⁴⁸⁾	trans			18,29	17,67 14,04 11,22
1976 GPM	cis			20,69	15,68 14,13 11,33
	¹ Iso			20,83	15,81 14,77 9,81

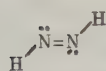
a) Das gekennzeichnete Orbital ist jeweils das energiereichere von zwei Orbitalen des gleichen Typs.

b) Energieärmster Elektronenübergang ohne Multiplizitätsänderung. Die eingeklammerten Werte bedeuten nm.

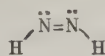
c) HNH bei Triplet-Isodimin

+) Diese Werte ergaben sich unter Einbeziehung von CI

Sowohl für das Diimin als auch für das Isodiimin sind dabei jeweils zwei, nur unter Energieaufwand ineinander überführbare Isomere etwa gleichen Energieinhalts zu erwarten, nämlich Konfigurationsisomere gleicher Multiplizität (Singulett) im Falle von Diimin und Konformationsisomere unterschiedlicher Multiplizität (Singulett/Triplett) beim Isodiimin (zur Frage des Energieinhalts von N_2H_2 vgl. Abschnitt 1.3.1; zur Frage der Nomenklatur von N_2H_2 vgl. unten^{*}):



trans-

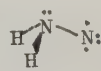


cis-

Diimin



Singulett-



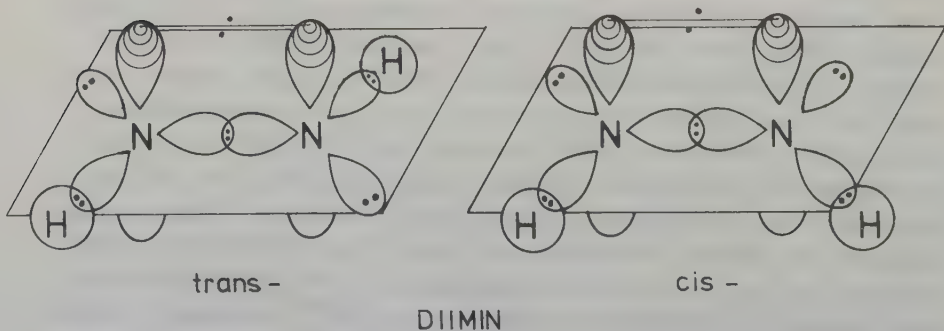
Triplett-

Isodiimin

* Der Name Diimin für $HN=NH$ ist dem in der angelsächsischen Literatur gebräuchlichen Namen Diimid vorzuziehen, da dieser eher für $HN=N^+$ zutrifft (vgl. Hydrazin N_2H_4 und Hydrazid $N_2H_3^-$). Zu begrüßen wäre der in der Reihe der bereits gebräuchlichen Namen Azen für NH , Triazen für N_3H_3 und Tetrazen für N_4H_4 sich zwanglos eingliedernde Name Diazen für N_2H_2 . Das aus $HNNH$ formal durch Wasserstoffumlagerung hervorgehende Teilchen H_2NN ist dann als Isodiimin (Isodiazen) zu bezeichnen (vgl. Cyanwasserstoff HCN und Isocyanwasserstoff CNH). Wegen des wohl hohen Gewichts der Grenzformel $H_2N=N$ an der Mesomerie $[H_2N=\ddot{N} \leftrightarrow H_2\ddot{N}-\ddot{N}]$ ist im Falle von Singulett-Isodiimin die Bezeichnung Aminonitren (Aminoazen) weniger zutreffend. Letzterer ist jedoch im Falle des Triplett-Isodiimins, das ein typisches Aminoderivat des im Grundzustand als Triplett vorliegenden Nitrens (Azen) HN ⁴⁹⁾ darstellt, durchaus sinnvoll. Der ebenfalls für H_2NN zu findende Name 1.1-Diazen bzw. 1.1-Dihydrodiazen sollte nicht verwendet werden.

1.2.1 Diimin

Allen Berechnungen zufolge (vgl. Tab. 1) ist Diimin ein ebenes Molekül (nicht-ebene Formen sind energiereicher) mit "normalen" NH-Einfachbindungen ($r(\text{NN}) \approx 1,02 \text{ \AA}$) und einer ebenfalls typischen NN-Doppelbindung ($r(\text{NN}) \approx 1,24 \text{ \AA}$). Das cis-Diimin weist - laut Rechnung - mit etwa 115° einen größeren NNH-Bindungswinkel als trans-Diimin (109°) auf (für experimentelle Befunde vgl. Abschn. 3.4). Beide Diiminstrukturen lassen sich nach der "VB-Methode" wie folgt herleiten: Von den drei trigonal orientierten sp^2 -Orbitalen der beiden Diiminstickstoffatome überlappt jeweils eines mit dem 1s -Orbital des Wasserstoffs (Ausbildung von σ_{NH} -Bindungen) und eines mit dem sp^2 -Orbital des anderen Stickstoffatoms (Ausbildung einer σ_{NN} -Bindung). Das dritte sp^2 -Orbital ist mit einem (nicht-bindenden) Elektronenpaar besetzt. Das am Stickstoffatom verbleibende p-Orbital bildet mit dem p-Orbital des Nachbarstickstoffatoms eine π -Bindung aus:



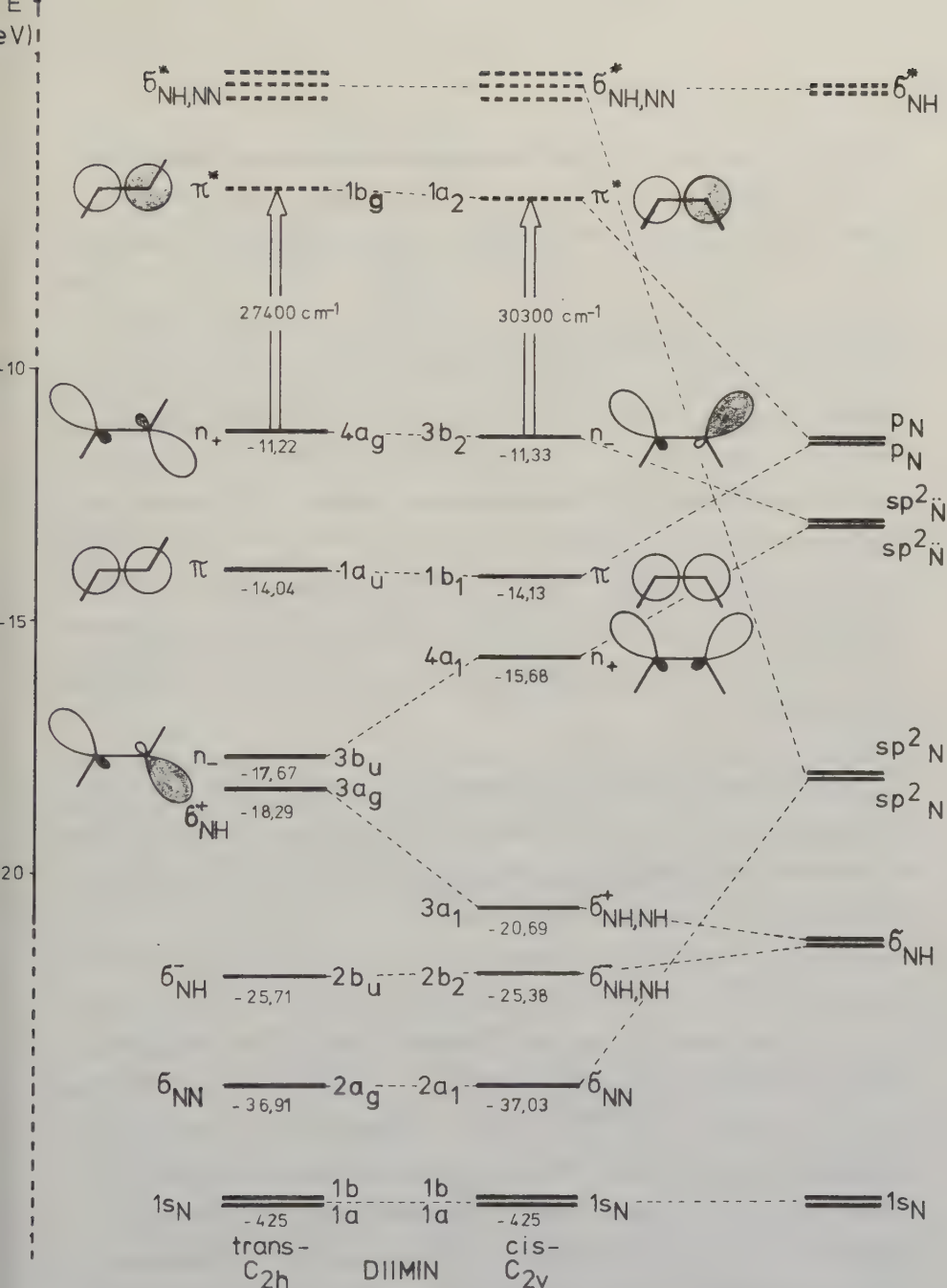


Abb. 1: MO-Energieniveauschema von trans- und cis-Diimin; elektronenbesetzte Niveaus sind ausgezogen, unbesetzte gestrichelt

Das durch Kombination von sp^2 - und p-Orbitalen des Stickstoffs sowie des s-Orbitals des Wasserstoffs qualitativ leicht herleitbare (in Abb.1 gezeigte) "MO-Energieniveau-Schema" gibt Typ, Symmetrie und die neuesten, von v.Niessen et al. (1976)⁴⁸⁾ berechneten Energien (vgl.Tab.1) für die einzelnen Molekülorbitale von trans- und cis-Diimin wieder. Es umfaßt geordnet nach steigender Energie folgende Molekülorbitale (Energiebereiche vgl. Tab.1): 1s-Orbitale der inneren N-Elektronenpaare, σ -Orbitale (bindend) der NN- und NH-Bindungselektronenpaare, n-Orbital des ersten nichtbindenden N-Elektronenpaars (bindend bezüglich NN), π -Orbital des NN- π -Elektronenpaars (bindend), n-Orbital des zweiten nichtbindenden N-Orbitals (antibindend bezüglich NN), elektronenleeres π^* -Orbital (antibindend), elektronenleere NN- und NH- σ^* -Orbitale (antibindend).

Man erkennt, daß die Energiedifferenz zwischen dem höchsten elektronenbesetzten n- (HOMO) und dem niedrigsten elektronenleeren π^* -Molekülorbital (LUMO) für beide Konfigurationen sehr groß ist; der Elektronengrundzustand des Moleküls ist damit eindeutig ein Singulett- A_g - und kein Triplett- B_g -Zustand, wie gelegentlich angenommen wurde¹⁶¹⁾. Für den energieärmsten Elektronenübergang ohne Multiplizitätsänderung zwischen HOMO und LUMO ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) wurde eine Energie von etwa $365 \pm 45 \text{ cm}^{-1}$ (trans) und von $330 \pm 45 \text{ cm}^{-1}$ (cis) errechnet^{29,33,36,40,44)} bzw. extrapoliert⁵⁰⁾, was dafür spricht, daß Diimin gelt ist. Da dieser Übergang verboten ist⁵¹⁾, muß er intensitätsschwach sein (experimentelle Befunde im Abschnitt 3.3). Die photoelektronenspektroskopisch bestimmbaren Elektronenenergieniveaus unterscheiden sich - wie eine Rechnung lehrt - naturgemäß etwas von den in der Tab. 1 aufgeführten Ener-

gewerten der Molekülorbitale und betragen:

Tabelle 2: Quantenmechanische Berechnungen zur Lage elektronenbesetzter Orbitale in Diimin

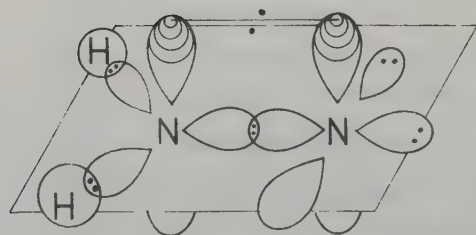
Autoren (Lit)	Jahr	N_2H_2	Ionisierungspotentiale (eV) für			
			σ	n_-	π	n_+
Brundle, Robin ⁵²⁾ Kühler, Basch	1972	trans	17,42	15,97	13,07	9,84
Chong, Herring ⁵³⁾ McWilliams	1975	trans	17,59	15,12	14,95	10,05
v. Niessen et al. ⁴⁸⁾	1976	trans	17,03	15,30	14,18	10,01
		cis ^{a)}	19,09	14,26	13,68	10,10

Bemerkung: a) Beim cis-Diimin vertauschen sich n_+ und n_-

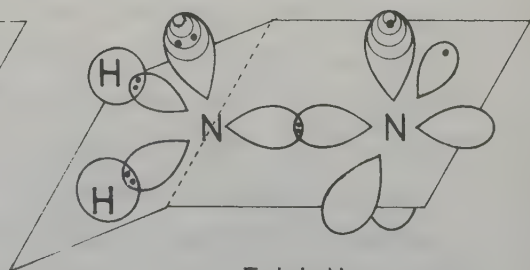
Dem trans- und dem cis-Diimin kommen hiernach etwa die gleichen Ionisierungsenergien zu, und im Falle von cis-Diimin vertauschen sich - entgegen Koopman's Theorem⁵⁴⁾ - die Energien für n_+ und n_- -Orbital (experimentelle Befunde: Abschnitt 3.2).

1.2.2 Isodiimin

Den Berechnungen zufolge ist Singulett-Isodiimin unumstritten ein ebenes Molekül (nichtplanare Formen sind energiereicher) mit NH-Einfachbindungen ($r(\text{NH}) \approx 1,04 \text{ \AA}$) sowie einer NN-Doppelbindung ($r(\text{NN}) \approx 1,27 \text{ \AA}$) und Triplett-Isodiimin ein pyramidales Molekül (die ebene Form ist etwa 5 kcal/mol energiereicher^{41,45,46}) mit NH-Einfachbindungen ($r(\text{NH}) \approx 1,03 \text{ \AA}$) und einer NN-Einfachbindung ($r(\text{NN}) \approx 1,44 \text{ \AA}$). Der HNH-Winkel bzw. NNH-Winkel beträgt beim Singulett-Isodiimin etwa 112° bzw. 124° , im Triplett-Isodiimin etwa je 107° (experimentell gefundene Werte sind unbekannt). Mit Hilfe der "VB-Methode" läßt sich die Isodiiminstruktur folgendermaßen herleiten: In beiden Isodiminen ist das äußere Stickstoffatom sp -hybridisiert und beherbergt daher noch zwei p -Orbitale. Das mittlere Stickstoffatom ist demgegenüber im Falle des Singulett-Isodimins sp^2 -, im Fall des Triplett-Isodimins sp^3 -hybridisiert. Eine geeignete Überlappung von sp , sp^2 - bzw. p -Orbitalen der Stickstoffatome und der 1s -Orbitale der Wasserstoffatome führt dann zu folgendem Bild:



Singulett -



Triplett -

ISODIIMIN

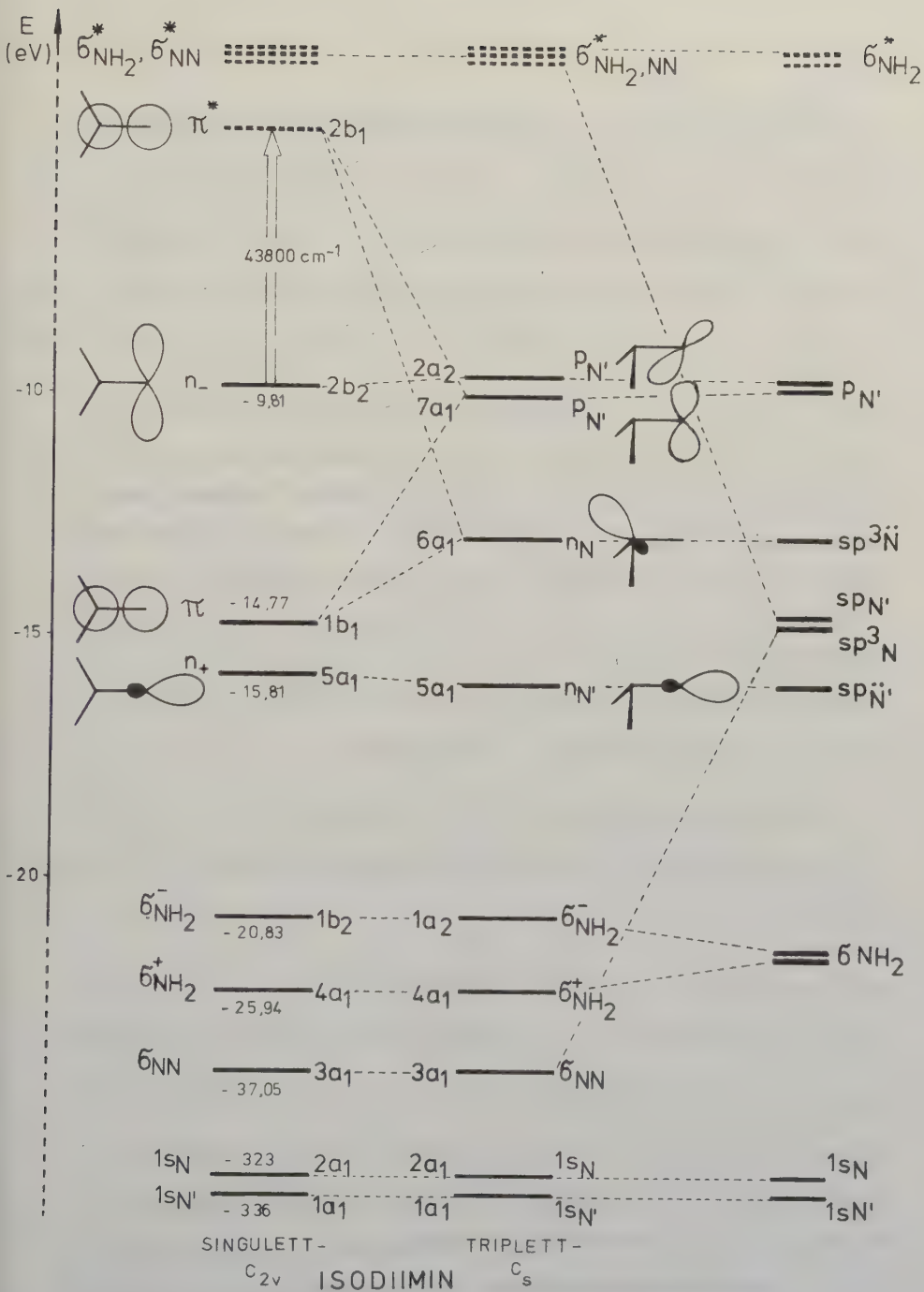


Abb. 2: MO-Energieniveauschema von Singulett- und Triplett-Isodiimin; elektronenbesetzte Niveaus: ausgezogen; unbesetzte: gestrichelt

Das durch Kombination von sp^n - und p-Orbitalen des Stickstoffs sowie s-Orbitalen des Wasserstoffs qualitativ herleitbare in Abb. 2 wiedergegebene "MO-Energieniveauschema" zeigt Typ, Symmetrie und wiederum die von v.Niessen et al. für das Singulett-Isodiimin⁴⁸⁾ berechneten und für das Triplett-Isodiimin abgeschätzten Molekülorbitalenergien (vgl.Tab.1). Es umfaßt geordnet nach steigender Energie folgende Molekülorbitale (Energiebereiche in Tab.1): 1s-Orbitale der inneren Elektronenpaare, σ -Orbitale (bindend) der NN- und NH-Bindungselektronenpaare, n-Orbital des nichtbindenden N'-Elektronenpaars, n-Orbital des nichtbindenden N-Elektronenpaars ($^3N_2H_2$) bzw. bindendes π -Orbital des NN- π -Elektronenpaars ($^1N_2H_2$), einfach ($^3N_2H_2$) bzw. doppelt besetztes ($^1N_2H_2$) p-Orbital des Stickstoffatoms N', einfach elektronenbesetztes p-Orbital des Stickstoffatoms N' ($^3N_2H_2$) bzw. elektronenleeres antibindendes π^* -Orbital ($^1N_2H_2$), elektronenleere NN- und NH_2 - σ^* -Orbitale (antibindend).

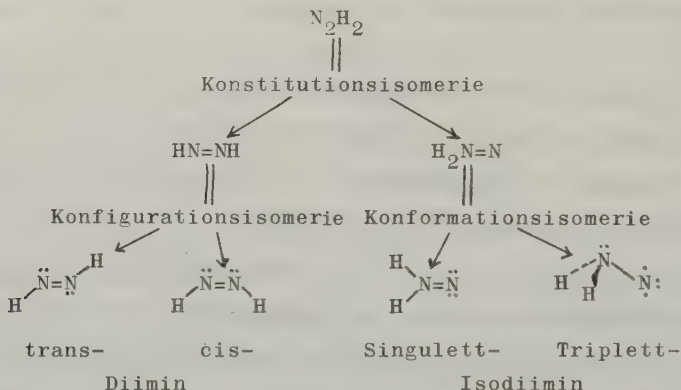
Ersichtlicherweise ist die Energiedifferenz zwischen den für die Besetzung mit den letzten beiden Molekülelektronen in Frage kommenden p-Orbitalen des Stickstoffatoms N' im pyramidal konformierten Isodiimin sehr klein. Der Elektronengrundzustand des Moleküls ist deshalb unter Berücksichtigung der Hund'schen Regel ein Triplett- A_2 -Zustand. Mit der Einebnung des pyramidalen Isodimins ist ein Übergang des am mittleren Stickstoffatom lokalisierten sp^3 -Hybridorbitals in ein p-Orbital verbunden, das nun im Unterschied zum sp^3 -Orbital mit einem p-Orbital des endständigen Stickstoffatoms in eine energetische π -Wechselbeziehung treten kann. Die hieraus resultierende Energieaufspaltung (vgl.Abb.2) führt zu einer so großen Energiedifferenz zwischen dem aus den p-Orbitalen

des pyramidalen Isodiimins hervorgehenden n - und π^* -Molekülorbital des eben konformierten Isodiimins, daß die ungepaarten in den beiden p -Orbitalen lokalisierten Elektronen unter Spinpaarung in das energetisch tiefer liegende p -Orbital des N' -Atoms vom Typ n_- wechseln. Damit ist der Energiegrundzustand des eben konformierten Isodiimins ein Singulett- A_1 -Zustand.

Für den energieärmsten Elektronenübergang ohne Elektronenspinwechsel wird im Falle von Singulett-Isodiimin ($n\pi^*$)-Übergang eine Energie von etwa 43800 cm^{-1} (im Falle von Triplett-Isodiimin wurde bislang kein Wert errechnet), was bedeuten würde, daß Singulett-Isodiimin farblos ist (experimentelle Werte Kap.3.3). Die photoelektronenspektroskopisch zugänglichen, von den Energien der Molekülorbitale sich etwas unterscheidenden Energiewerte wurden für ein Konformer berechnet und betragen für Singulett-Isodiimin: $14.40\text{ }(\pi)$, $14.11\text{ } (n_+)$, $8.36\text{ } (n_-)\text{ eV}^{48}$). Hiernach hat das Singulett-Isodiimin eine kleinere Ionisierungsenergie als trans- und cis-Diimin und es vertauschen sich entgegen Koopman's Theorem die experimentell zugänglichen Energien für n_+ - und π -Orbital.

1.3 Zur Stabilität des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

Für den Stickstoffwasserstoff N_2H_2 werden, wie im voranstehenden Abschnitt diskutiert wurde und hier nochmals schematisch gezeigt sei, vier Verbindungsisomere gefordert:



Aus quantenmechanischen Berechnungen und Symmetrieüberlegungen (s.unten) folgt dabei, daß der wechselseitige Übergang der einzelnen, thermodynamisch unterschiedlich stabilen Isomeren ("Isomerisierung von N_2H_2 ") nur nach Überwindung höherer energetischer Barrieren möglich ist. Demgegenüber ist der Übergang von N_2H_2 in andere Stickstoffwasserstoffe (einschließlich Stickstoff und Wasserstoff) ("Zersetzung von N_2H_2 "), wie aus bisherigen Experimentalarbeiten zweifelsfrei folgt, sehr leicht möglich: N_2H_2 ist extrem thermolabil und eben aus diesem Grunde noch nicht in Substanz dargestellt worden.

Im folgenden sei auf die Probleme der thermodynamischen und kinetischen Isomerisierungsstabilität (Abschnitt 1.3.1), der Zersetzungsstabilität (Abschnitt 1.3.2) sowie auf die Frage nach

dem Isomerisierungs- bzw. Zersetzungsmechanismus von N_2H_2 eingegangen (für experimentelle Untersuchungen hierzu vgl. Abschnitte 3.1 und 4.1)

1.3.1 Isomerisierungsstabilität der N_2H_2 -Isomeren

a. Thermodynamisch - energetische Fragen

Quantenmechanische Berechnungen zur relativen thermodynamischen Stabilität der verschiedenen N_2H_2 -Isomeren erbrachten, wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, bisher sehr unterschiedliche Energiewerte. Ziemlich übereinstimmend wird indes gefunden, daß Diimin um mehr als 10 kcal/mol energieärmer ist als Isodiimin und daß die beiden konfigurationsisomeren Diimine sowie die zwei konformationsisomeren Isodiimine in etwa vergleichbaren Energieinhalt besitzen (Energieunterschied unter 10 kcal/mol).

Im Zusammenhang mit der trans-cis-Isomerisierung folgt dabei aus ab initio Kalkulationen ⁴⁴⁾, daß zunehmende Elektronegativität der Substituenten die thermodynamische Stabilität der cis-Diiminderivate zuungunsten der trans-konfigurierten Form fördert. So errechnen sich in Übereinstimmung mit dem Experiment zwar trans-Azomethan und trans-Azobenzol stabiler als cis-Azomethan und cis-Azobenzol (Elektronegativität $EN_{CH_3} = 2,13$; $EN_{Ph} = 2,38$ ⁵⁶⁾), cis-Difluordiimin aber bereits stabiler als trans-Difluordiimin ($EN_F = 4$). Im Falle von Diimin soll nach der Mehrzahl der Berechnungen (Tab.3) die trans-Form stabiler als die cis-Form sein. Da die Elektronegativität von Wasserstoff mit 2,5 zwischen den Elektronegativitäten der Methyl- bzw. Phenylgruppe und der von Fluor

Tabelle 3: Quantenmechanische Berechnung von Isomerisierungsenergien und Isomerisierungsbarrieren (kcal/mol) für Stickstoffwasserstoff N_2H_2

Autoren ^{Lit.)} Jahr; Berechnungs- methode	Isomerisierungsenergie von trans-HNNH zu			Isomerisierungs- aktivierungsenergie von trans-HNNH zu		
	cis-HNNH	^1H_2NN	^3H_2NN	cis- HNNH ^{a)}	^1H_2NN	^3H_2NN
Wheland u. Chen ²⁷⁾ 1956; LCAO-MO	ca. 0			106		
Alster, Burnelle ²⁸⁾ 1967; Ext. Hü.	- 8,0			11,6 ^{b)} (16,6) ^{b)}		
Robin, Hart, Kübler ²⁹⁾ 1967; SCF CI	9,5					
Lehn u. Munsch ³⁰⁾ 1968; INDO	10,5			50 (84)		
Gordon u. Fischer ³¹⁾ 1968; INDO	- 4,5	22,3		46 ^{b)} (72) ^{b)}		
Schaad u. Kinser ³²⁾ 1969; SCF GTO	7,5			73 (84)		
Wong, Fink, Allen ³³⁾ 1970; SCF LCAO GLO	5,3 0,7	7,1 4,9		ca. 140		
Yamabe, Kato, Yoneza ³⁴⁾ 1971	6,7					
Random, Hehre, Pople ³⁵⁾ 1971	11,2					
Genson, Christoffer- son ³⁸⁾ 1972; FSGO-SCF	4,43 4,52					
Merényi, Wettermark, Roos ⁵⁹⁾ 1973; SCF	8,9			52 (71)		
Baird, Swenson ³⁹⁾ 1973; SCF LCAO CI	5			60 (84)		

Tabelle 3 Fortsetzung

Autoren (Lit.) Jahr; Berechnungs- methode	Isomerisierungsenergie von trans-HNNH zu			Isomerisierungs- aktivierungsenergie von trans-HNNH zu		
	cis-HNNH	$^1\text{H}_2\text{NN}$	$^3\text{H}_2\text{NN}$	cis-HNNH ¹⁾	$^1\text{H}_2\text{NN}$	$^3\text{H}_2\text{NN}$
Wagnière ⁴⁰⁾	9,1	17,4	15,3			
1973; SCF CI		14,6	10,6			
Baird; Barr ⁴¹⁾		36,4	10,4			7,6
1973; SCF LCAO						
Winter, Pitzer ⁴²⁾	8,2			47 (67)		
1975; HF						
Talaty, Schwartz Simons ⁴³⁾	17,1	59,8	-5,0			
1975; FSGO						
Vasudevan et al. ⁴⁴⁾	12,6			109		
1975; SCF						
Ahlrichs, Stämmler ⁴⁵⁾	6,9	18,6		56,0		2,7
1976; HF, CEPA, PNO	5,8	26,0	23	55,2		
+CI	6,2	24,4		55,6		
Benard, Krämer, Dierksen ⁴⁶⁾	7,1	19,7		55		3,8
1976; UHF						
Howell; Kirschen- baum ⁴⁷⁾	7,4			66,4		
1976; SCF						

Bem.:

- a) Alle eingeklammerten Werte beziehen sich auf einen bei der Rotation durchlaufenen Übergangszustand mit einem Didierwinkel 90° .
- b) Beide Werte für den Übergang cis-Diimin zu trans-Diimin

liegt, steht nicht sicher fest, daß die Energie für die Umwandlung trans- $\rightarrow$ cis-Diimin im Bereich zwischen der Isomerisierungsenergie für Azobenzol und Difluordiimin ($\Delta H = +12$ bzw. -3 kcal/mol⁵⁸⁾) liegt. Eine eindeutige Entscheidung, ob trans- oder cis-Diimin das thermodynamisch stabilere Konfigurationsisomere darstellt, läßt sich hiernach noch nicht treffen (vgl. Abschnitt 3,4).

Auch die mit der Singulett-Triplett-Isomerisierung zusammenhängende Frage nach der Stabilität von Singulett- bzw. Triplett-Isodiimin ist heute noch nicht zu entscheiden. Zwar sprechen SCF-Rechnungen^{40,41)} dafür, daß Isodiimin im Grundzustand ein Triplett ist, doch läßt sich der Verlauf aller bisherigen chemischen Untersuchungen mit intermediär erzeugten Derivaten des Isodiimins nur als Singulettreaktionen deuten⁶⁰⁾. So beobachtet man beispielsweise, daß sich Acylderivate des Isodiimins - wie man von einem Singulett-azen erwartet⁶¹⁾ - stereospezifisch an Olefine unter Bildung von Aziridinen addieren und zwar auch bei niedriger Olefinkonzentration⁶⁰⁾. Ein Triplett-azen sollte sich dagegen nicht stereospezifisch an Olefine addieren (oder auch bei Dienen nicht 1.2-, sondern 1.4-Additionen eingehen⁶²⁾), wobei der Anteil nichtsstereospezifischer Reaktion im Falle einer primären Bildung von Singulett-azen mit fallender Olefinkonzentration - also mit sinkender Reaktionsgeschwindigkeit - zunehmen sollte, falls der Molekülgrundzustand ein Triplett ist (zunehmender Anteil einer Bildung von Triplett- aus Singulettazen bei einer Verzögerung der Azenabfangreaktion).

b. Kinetisch - mechanistische Fragen

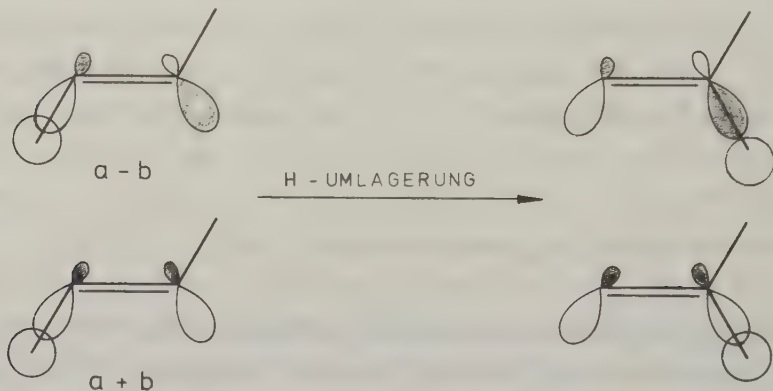
Ähnlich wie die Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität führten auch die zur kinetischen Stabilität der N_2H_2 -Isomeren zu unterschiedlichen Ergebnissen (Tab.3). Übereinstimmend ergeben sich jedoch Energiebarrieren, die so hoch sind, daß eine (unkatalysierte) innermolekulare Isomerisierung bei Raumtemperatur noch nicht erfolgen dürfte. Katalyse (möglicherweise Eigenkatalyse) kann natürlich zu einer raschen N_2H_2 -Umlagerung unter Bildung der energieärmeren N_2H_2 -Isomeren führen.

Daß eine Diimin $\rightleftharpoons$ Isodiimin-Isomerisierung nicht ohne weiteres ablaufen kann, folgt auch aus einer einfachen Symmetriebetrachtung der "reaktionsbeteiligten" Orbitale während der suprafacial ablaufenden, sigmatropen (1,2)-Wasserstoffwanderung. Direkt an der Umwandlung $\text{trans-Diimin} \rightarrow \text{Singulett-Isodiimin}$ (cis-Diimin kann nur über trans-Diimin in ^1H_2NN übergehen) sind folgende beiden isolierten, mit je einem Elektronenpaar besetzten Orbitale beteiligt:



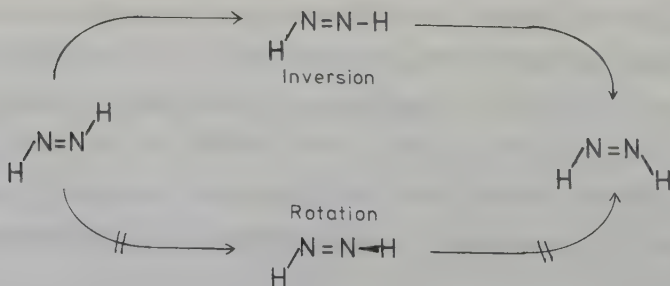
Durch Wechselwirkung beider Orbitale erhält man die für eine sinnvolle Reaktionsbeschreibung notwendigen delokalisierten Orbitale $a \pm b$, die jeweils mit einem Elektronenpaar besetzt sind (s.unten). Nach der Wasserstoffumlagerung unter "Erhaltung der Orbitalsymmetrie" erhält man wieder zwei delokalisierte Orbitale. Man erkennt jedoch, daß nun eines der beiden Orbitale eine antibindende NH-

Wechselbeziehung aufweist; somit kann aus Diimin nur angeregtes Isodiimin entstehen:

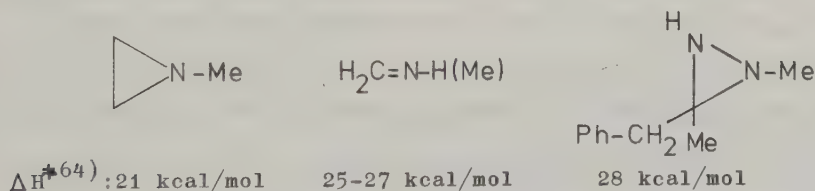


Die sigmatrope Wasserstoffumlagerung ist mithin gemäß den Woodward-Hoffmann - Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie symmetrieverboten⁶³⁾ und deshalb nur unter Aufbietung einer beachtlichen Aktivierungsenergie (Spaltung einer NH-Bindung; $DE_{NH} > 50 \text{ kcal/mol}$) verifizierbar.

Zum Unterschied von der Diimin-Isodiimin - Isomerisierung ist die trans-Diimin $\rightleftharpoons$ cis-Diimin-Isomerisierung ein symmetrie-erlaubter Prozeß, falls sie unter "Inversion" und nicht unter "Rotation" abläuft:



Demnach sind die für Diimin berechneten Rotationsbarrieren sehr hoch (Spaltung einer NN- π -Bindung) (Tab.3). Aber auch für die Inversion sind Aktivierungsenergien - wenn auch nicht in der Höhe der Rotationsbarrieren - zu erwarten, da im Zuge der Inversion am invertierenden Stickstoff eine energieverbrauchende Umhybridisierung stattfindet (drei sp^2 -Orbitale gehen über in zwei sp - und ein p -Orbital). Die berechneten Inversionsbarrieren erscheinen allerdings mit etwa 50 kcal/mol nach experimentellen Abschätzungen⁶⁴⁾ zu hoch gegriffen zu sein: Man findet nämlich, daß die Inversionsbarriere beim Übergang von N-Methylaziridinen zu N-Methylketazinen um etwa 5 kcal/mol zunimmt (Inversierungsenergien nehmen mit kleiner werdenden Ringen - also auch beim Übergang vom Dreiring zum Zweiring - zu). Nun liegen die Inversionsbarrieren für N-Methyldiaziridine unter 30 kcal/mol;



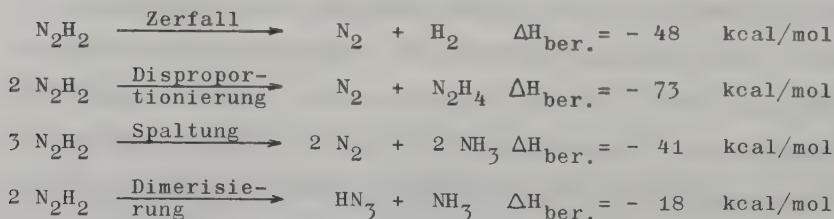
Die Inversionsbarriere für Diimin sollte demnach im Bereich von ΔH^* 30 - 35 kcal/mol zu erwarten sein. (Die Inversionsbarrieren von $>N-H$ und $>N-Me$ sind nach experimentellen Untersuchungen⁶⁴⁾ etwa gleich hoch). Trans- und cis-Diimin sollten sich (ohne Katalysator) folglich bei Raumtemperatur nur unmeßbar langsam ineinander umwandeln (erst Isomerisierungsaktivierungsenergien ≤ 20 kcal/mol würden zu einer Isomerisierung mit meßbarer Geschwindigkeit bei Raumtemperatur führen).

Die Singulett-Isodiimin $\rightleftharpoons$ Triplett-Isodiimin-Isomerisierung
als noch denkbare Isomerisierungsmöglichkeit ist auf Grund des
Satzes von der Spinnerhaltung naturgemäß ein gehemmter Prozeß.

1.3.2 Zur Zersetzungsstabilität der N_2H_2 -Isomeren

a. Thermodynamisch - energetische Fragen

Quantenmechanischen Kalkulationen zufolge sind die N_2H_2 -
Isomeren endotherme Verbindungen. So berechnet sich für den
Zerfall von trans-Diimin in Stickstoff und Wasserstoffatome die
relativ hohe freiwerdende Reaktionsenthalpie von etwa 38 bis
62 kcal/mol^{32,42,45)} (für experimentelle Werte siehe Abschnitt
3.1). Unter Berücksichtigung dieses Wertes läßt sich leicht ab-
leiten, daß alle nachfolgend wiedergegebenen denkbaren Zerset-
zungsmöglichkeiten (und Kombinationen dieser Möglichkeiten) für
trans-Diimin (und damit für dessen energiereichere Isomere)
exotherme Reaktionen sind⁶⁵⁾:



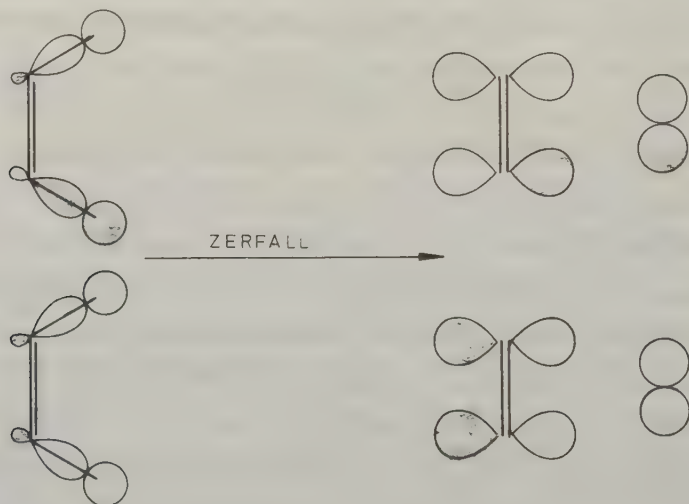
Somit läßt sich die Frage nach dem Ablauf der Zersetzung von
 N_2H_2 auf thermodynamischem Wege - selbst einschränkend - nicht
beantworten.

b. Kinetisch-mechanistische Fragen

Für die Geschwindigkeit und Art des Ablaufs der N_2H_2 -Thermolyse, d.h. für die Stabilität von N_2H_2 und für die Zusammensetzung der bei der thermischen N_2H_2 -Zersetzung erhaltenen Produkte sind nicht die thermodynamischen, sondern nur die mit der Art und mit den Thermolysebedingungen der N_2H_2 -Isomeren zusammenhängenden kinetisch-mechanistischen Gegebenheiten verantwortlich. Daher ist zu erwarten, daß in Abhängigkeit von den vorliegenden Isomeren und in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, möglicherweise anwesenden, die Thermolyse beschleunigenden oder hemmenden Katalysatoren usw. die N_2H_2 -Thermolysegeschwindigkeit sowie auch die Thermolyseproduktzusammensetzung in weiten Grenzen variiert. (Dies erklärt auch die in der Literatur beschriebenen Unterschiede zu diesem Punkt). So ist beispielsweise die kinetische Stabilität von N_2H_2 druckunabhängig, wenn ein unimolekularer Verbindungszerfall in N_2 und H_2 erfolgt (ein unimolekularer Ablauf der Disproportionierung, der Dimerisierung und der Spaltung ist auf Grund der Reaktionsstöchiometrie zwar nicht auszuschließen, aber unwahrscheinlich). Läuft demgegenüber die N_2H_2 -Zersetzung nach höherer als der ersten Reaktionsordnung ab, so erhöht sich die Metastabilität von N_2H_2 mit abnehmendem N_2H_2 -Druck. Bisherigen Experimentalergebnissen zufolge^{2,4)} liegt offenbar für Diimin der zweite Fall vor (für weitere Experimentalergebnisse vgl. Abschnitt 4.1).

Der Zerfall von N_2H_2 in Stickstoff und Wasserstoff kann formal in einem Reaktionsschritt (konzentriert) oder in mehreren Reaktionsschritten (nicht-konzentriert) ablaufen. Im Falle

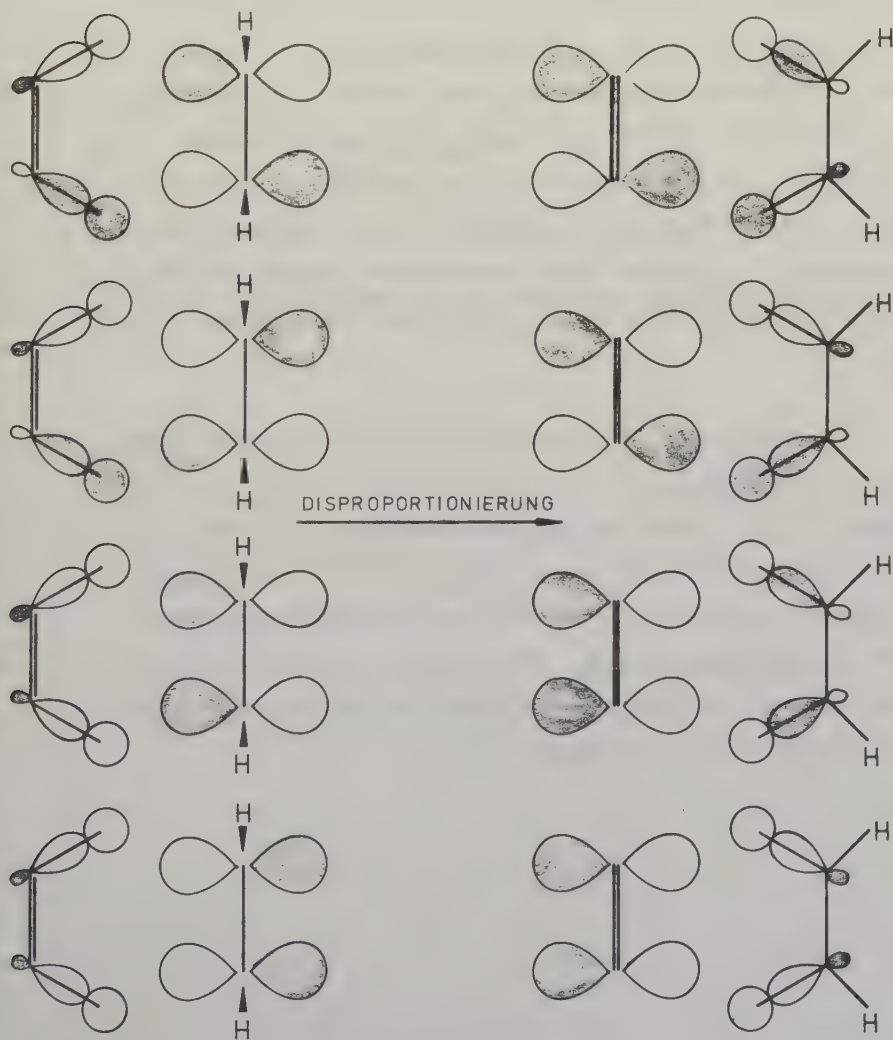
von Diimin ist der konzertierte Zerfall für das trans-Konfigurationsisomere aus sterischen Gründen und für das cis-Isomere - wie folgendes Schema aufzeigen soll - aus Gründen der Erhaltung der Orbital-symmetrie⁶³⁾ unmöglich:



Von den zwei, zunächst in den delokalisierten σ_{NH} -Molekülorbitalen des cis-Diimins kann nur ein Elektronenpaar in ein bindendes π_{NN} - bzw. σ_{HH} -Orbital gelangen, während für das zweite Elektronenpaar nur ein antibindendes π_{NN}^* - bzw. σ_{HH}^* -Orbital übrigbleibt. Der Zerfall von Diimin kann daher nur über eine "energieaufwendigere" und deshalb weniger wahrscheinliche Mehrstufenreaktion (erster Schritt: $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{HN}=\text{N}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot}$) oder über eine "katalytisch eingeleitete" Reaktionsfolge ablaufen (vgl. Gasphasenphotolyse bzw. basenkatalysierter Zerfall von Diimin, Abschnitt 4.2 und 2)).

51

Zum Unterschied von cis-Diimin besteht für Singulett-Isodiimin (wegen des Spinnerhaltungssatzes aber nicht für Triplett-Isodiimin) die Möglichkeit eines von der Orbital-symmetrie erlaubten Zerfalls in Stickstoff und Wasserstoff, und zwar muß dieser, wie leicht abzuleiten ist, als nicht-lineare cheletrope Reaktion ablaufen (vgl. hierzu ⁶³).



Ähnlich wie der Zerfall von N_2H_2 , so kann auch die Disproportionierung von N_2H_2 formal konzertiert oder stufenweise ablaufen. Eine konzertierte Disproportionierung ist für trans-Diimin aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich. Der Vorgang ist aber für das cis-Diimin (entsprechendes gilt für ^1H_2NN , aber - wegen des Spinnerhaltungsgebots - natürlich nicht für ^3H_2NN) von der Orbital-symmetrie erlaubt und daher wahrscheinlich.

Ersichtlicherweise können die drei, zunächst in drei der vier möglichen delokalisierten σ_{NH}/π_{NN} -Orbitalen des N_2H_2/N_2H_2 - Molekülverbandes sitzenden Elektronenpaare in drei bindende π_{NN} - bzw. σ_{NH} -Orbitale der Reaktionsprodukte gelangen (das oberste, voll antibindende Orbital des Molekülverbandes N_2/N_2H_4 bleibt leer); vgl. dazu die Abb.2,S.37.

Mechanistische Vorhersagen über die Dimerisierung von N_2H_2 unter Bildung von Ammoniumazid $NH_4N_3 = N_4H_4$, eines Moleküls mit der doppelten N_2H_2 -Summenformel, sind weniger leicht als Vorhersagen über den N_2H_2 -Zerfall und die N_2H_2 -Disproportionierung zu treffen. Entsprechendes gilt auch für die Spaltung von N_2H_2 , für die schon aus stöchiometrischen Gründen zur Bildung der Reaktionsprodukte mindestens drei Moleküle N_2H_2 benötigt werden.

2. Darstellung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

2. Darstellung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

2.1 Rückblick

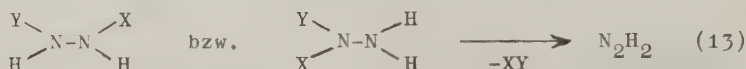
2.1.1 Zur Darstellung von N_2H_2

Wie im Abschnitt 1.1 bereits kurz erwähnt wurde, läßt sich die intermediäre Bildung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 (Oxidationszahl von N: -1) ganz allgemein ausgehend von Verbindungen mit vorgebildeter NN-Gruppierung verwirklichen: nämlich durch Reduktion von molekularem Stickstoff N_2 (Oxidationsstufe von N: ± 0), durch H/X-Ligandentausch in substituierten Diiminen N_2X_2 (Oxidationsstufe von N: -1) sowie durch - häufig über isolierbare Zwischenstufen verlaufende - Oxidation von Hydrazin N_2H_4 (Oxidationsstufe von N: -2).

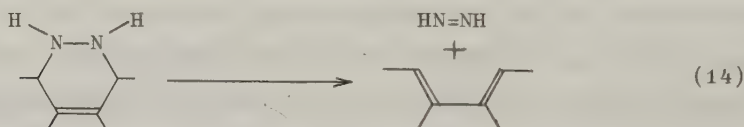
Beispiele für den ersten Bildungsweg sind die über N_2H_2 zu Ammoniak führende "natürliche" Stickstofffixierung²⁴⁾ sowie die Umsetzungen von Stickstoff mit speziellen Reduktionssystemen ("künstliche" Stickstofffixierung; Reduktionssysteme: $V(OH)_2/Mg(OH)_2/KOH$ ^{25,66)}; $MoO_4^{2-}/L(+)$ Cystein/(ATP)/ $NaBH_4$ oder $Na_2S_2O_4$ /Phosphatpuffer⁶⁷⁾).

Beispiele für den zweiten Bildungsweg sind die Decarboxylierung von Azodicarbonaten mittels Wasser^{19,20,21)} oder anderer Säuren^{21,68)} (vgl. Reaktion (6) im Abschnitt 1.1), die Solvolyse von Bis(trimethylsilyl)-diimin mit Glycolmonomethylether (vgl. Reaktion (3) im Teil A.)³⁾ sowie die bei Raumtemperatur einsetzende Eigensolvolyse von 1.1'-Dihydroxy-azocyclohexan $N_2(C_6H_{10}OH)_2$ ⁶⁹⁾.

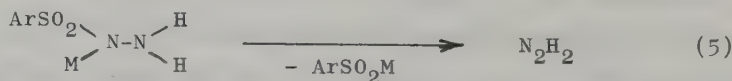
Besonders eingehend wurde der in seiner letzten Reaktionsstufe häufig nach



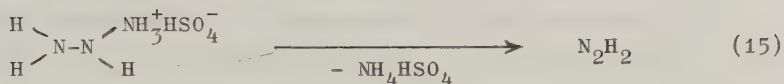
ablaufende dritte Bildungsweg für N_2H_2 bearbeitet. X und Y stellen dabei entweder einen ungesättigten organischen Kohlenwasserstoffrest dar, der im Zuge einer Retro-Dien-Reaktion



abgespalten wird ($\text{XY} = 9.10\text{-Anthracenyl}^{70)$, $3.5\text{-Cyclopentenyl}^{71)}$ oder zwei Liganden, von denen der eine elektropositiv (Wasserstoff, Alkalimetall), der andere elektronegativ (Cl , OR , NR_2) ist. Dabei läßt sich das Hydrazinderivat $\text{N}_2\text{H}_2\text{XY}$ offenbar nur in Einzelfällen in Substanz gewinnen. Als isolierbare, letztlich aus Hydrazin erhältliche Diiminquellen wurden in der Literatur bisher nur Anthracen-9.10-bisimin ($\text{XY} = \text{Anthracen}$)⁷⁰⁾ sowie Arylsulfonsäurehydrazide $\text{ArSO}_2\text{N}_2\text{H}_3$ ($\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{ArSO}_2$)^{72,55)} beschrieben. Hinzu kommen auf Grund eigener Arbeiten (vgl. folgende Abschnitte) die gemäß

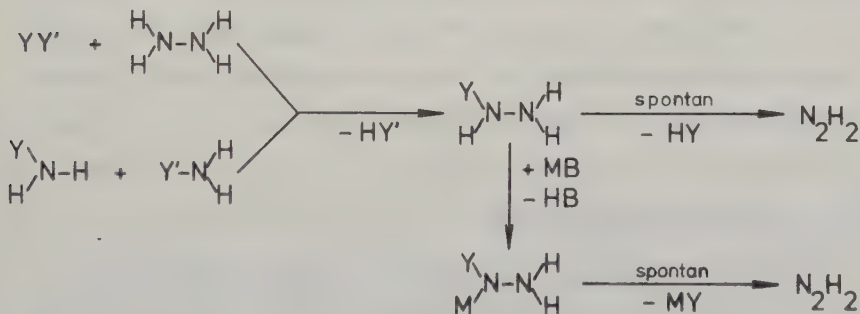


thermolysierenden Alkalimetall-arylsulfonsäurehydrazide $\text{ArSO}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{M}$ ($\text{X} = \text{M} = \text{Alkalimetall}$, $\text{Y} = \text{ArSO}_2$)⁷³⁾ und Triazani-umsulfat $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ ⁷⁴⁾ ($\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), das sich formal nach folgender Summengleichung unter N_2H_2 -Bildung zersetzt:



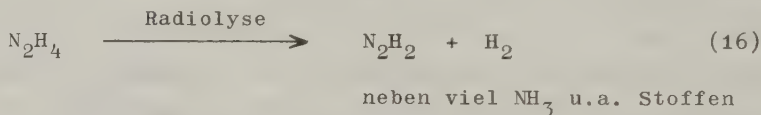
In den meisten Fällen entsteht das Hydrazinderivat $\text{N}_2\text{H}_2\text{XY}$ nur im Zuge seiner Darstellung direkt oder indirekt aus Hydrazin als rasch unter N_2H_2 -Abgabe zerfallendes Reaktionszwischenprodukt. So konnten etwa das 3.5-Addukt von Diimin an Cyclopentadien⁷¹⁾, sowie auch die meisten Hydrazine $\text{N}_2\text{H}_2\text{XY}$ mit elektropositiver X- und elektronegativer Y-Gruppe bisher nicht in Substanz isoliert werden. Letztere Verbindungen ($\text{X} = \text{H}$, Alkalimetall, $\text{Y} =$ elektronegativer Rest) entstehen aus Hydrazin, Aminderivaten H_2NY oder Hydrazinderivaten $\text{N}_2\text{H}_3\text{Y}$:

Reaktionsschema 3



Beispiele sind die Umsetzungen von wäßrigem Hydrazin mit Chloraminen $\text{Cl}-\text{NR}_2$ ($= \text{YY}'$, z.B. $\text{Cl}-\text{NHTos}$ ^{74a)}, $\text{Cl}-\text{NClTos}$ ^{74a)}, $\text{Cl}-\text{NH}_2$ ^{10,11,75)}, von Aminen NH_2Y ($\text{Y} = \text{Cl}$ ⁷⁶⁾, OH ⁷⁶⁾, OSO_3H ^{76,78)}, NH_2 ⁷⁵⁾ mit Aminierungsmitteln $\text{NH}_2\text{Y}'$ ($\text{Y}' = \text{Cl}$, OSO_3H) sowie von Hydrazinderivaten $\text{N}_2\text{H}_3\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ArSO}_2$ ^{19,21,23,72)}, ClCH_2CO ⁸⁰⁾) mit Alkalilauge. Auch viele der zahlreich beschriebenen, zu N_2H_2 füh-

renden Reaktionen von Hydrazin in wäßriger Phase mit geeigneten Oxidationsmitteln (z.B. Sauerstoff^{18,19,20}), Peroxid²⁰), Quecksilberoxid¹⁹), Hexacyanoferrat(III)¹⁹), Perjodat⁸¹) dürften wohl über Hydrazine des Typs N_2H_3Y ablaufen. Demgegenüber bildet sich N_2H_2 in der Gasphase durch "energetische" Behandlung von Hydrazin in der Gasphase (Thermolyse ohne⁸²) und mit Pt-Katalyse⁸³) UV-Photolyse⁸⁴), Mikrowellenradiolyse⁴)), z.B.



offenbar über radikalische Zwischenstufen. Entsprechendes gilt für die energetische Behandlung von Stickstoffwasserstoffsäure⁴) und von Ammoniak⁸⁵). Dabei wurden üblicherweise nur Spuren von N_2H_2 massenspektrometrisch gefunden. Die mit grossem Abstand besten Ergebnisse brachte die Mikrowellenbehandlung von Hydrazin, welche auch als einziges Verfahren Chancen für eine Diiminisolierung zu bieten schien.

2.1.2 Zum Nachweis von N_2H_2

Ein üblicher "klassischer" Verbindungsnachweis durch Analyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung usw. kann im Falle des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 wegen seiner hohen Zersetzlichkeit nicht geführt werden; man ist daher auf spezielle spektroskopische bzw. chemische Nachweisverfahren angewiesen. So erkennt man die intermediäre Bildung von N_2H_2 in der Lösungsphase bislang ausschließlich an der erfolgreichen stereospezifischen cis-Hydrierung von der Reaktionslösung zugesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffen (vgl. Abschnitt 1.1). Da der konzertierte

stereospezifische Reaktionsablauf (Zusammenfassung der Gründe in^{2,89)}) der Olefinhydrierung cis-konfiguriertes Diimin fordert (vgl. Disproportionierung von N_2H_2 im Abschnitt 1.3.2), nimmt man an, daß im Falle der bisherigen in situ - Darstellungsverfahren von N_2H_2 in Lösung (und dies ist die Mehrzahl der Darstellungsmethoden für N_2H_2 , vgl.oben), cis-Diimin entsteht. Diese Folgerung dürfte - denkt man an die Bildung organischer Azoverbindungen - jedoch nicht in jedem Falle stimmen: Beispielsweise führt die Thermolyse des Anthracen-Azomethan-Addukts (vgl. 2.4.1) ausschließlich zu trans-Azomethan⁸⁶⁾, die Thermolyse von N,N'-Dimethyl-2.3-diazabicyclo[2.2.1]hept(5)en, dem Diels-Alder-Addukt von Azomethan an Cyclopentadien zu einer Mischung von 38% trans- und 62% cis-Azomethan⁸⁶⁾, während die Umsetzung von 2.2-Dimethyl-tosylhydrazin mit Alkalilauge Dimethyl-isodiimin liefert⁸⁷⁾. Denkbar ist natürlich auch, daß in den bei der Hydrierung verwendeten protischen Lösungsmitteln unabhängig von der Konfiguration des primär generierten Diimins jeweils eine protonenkatalysierte Isomerisierung zu cis-Diimin stattfindet.

Als Nachweismethode für N_2H_2 in der Gasphase empfiehlt sich insbesondere die (hochauflösende) Massenspektrometrie, da mit ihr die Anwesenheit einer Verbindung der Zusammensetzung N_2H_2 auch in geringer Konzentration neben anderen im Gas vorhandenen Verbindungen möglich ist. Allerdings erbringen massenspektrometrische Untersuchungen nur die Verbindungsformel, nicht auch die Verbindungsstruktur, doch sollten sich wegen der verschiedenen Energieinhalte der N_2H_2 -Konstitutionsisomeren (vgl. Abschnitt 1.3.1) die Intensitäten sowie die Auftrittspotentiale

von Molekül- und Bruchstückionen unterscheiden.

Eine bessere, weil informationsreichere und umfassendere Methode zur Klärung der vorliegenden N_2H_2 -Strukturen ist die Schwingungsspektroskopie. Allerdings - und darauf wurde von bisherigen Bearbeitern durchwegs nicht geachtet - sind eindeutige Strukturaussagen nur dann möglich, wenn der betreffende Stickstoffwasserstoff für die schwingungsspektroskopische Untersuchung isomerenrein und frei von Verunreinigungen vorliegt. Es wurden daher bandenreiche, von N_2H_2 -haltigen Verbindungsgemischen aufgenommene IR-Spektren von Schwingungsspektroskopikern wohl unter der Vorstellung, daß trans-Diimin das energieärmste Diiminisomere darstelle, im allgemeinen leichtfertig im Sinne des Vorliegens von trans-Diimin gedeutet.

2.1.3 Zur Isolierung von N_2H_2

Nach den Ausführungen im Abschnitt 1.3.2 ist der Stickstoffwasserstoff N_2H_2 extrem thermolabil und offenbar nur bei sehr tiefer Temperatur oder bei Raumtemperatur nur in sehr kleiner Konzentration bzw. bei sehr kleinen Verbindungspartialdrücken einigermaßen metastabil. Damit zeichnet sich folgender Weg als - nach gegenwärtiger Sicht - einzige Möglichkeit für eine Isolierung von N_2H_2 ab: Freisetzen von reinem gasförmigen N_2H_2 aus einer nicht flüchtigen Verbindung im Hochvakuum mit anschließendem Abschrecken des N_2H_2 -Gases auf tiefe Temperaturen. Für die Isolierung von N_2H_2 scheiden naturgemäß Darstellungsverfahren von N_2H_2 in Lösung wegen der sich dann ergebenden Trennprobleme aus.

Unter den wenigen N_2H_2 -Darstellungsmethoden in der Gasphase entspricht das nachfolgend näher besprochene Verfahren der Thermolyse von Alkalimetall-toluolsulfonsäurehydraziden am ehesten den oben formulierten Forderungen: Es liefert fast reines N_2H_2 als einziges im Hochvakuum flüchtiges Produkt, falls man vom Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumtosylhydrazid ausgeht (die weiteren Reaktionsteilnehmer $TosN_2H_2M$ und $TosM$ sind im Hochvakuum nicht flüchtig). Demgegenüber hat das Verfahren der Radiolyse von Hydrazin (16) den Nachteil, daß der Stickstoffwasserstoff N_2H_2 nur untergeordnet neben sehr viel Ammoniak entsteht, von dem er bisher auf keinem Wege abgetrennt werden konnte. Auch bei der Bildung von N_2H_2 durch Thermolyse von Triazaniumsulfat (15) bzw. des Anthracen-9.10-bisimins (14) treten bisher Reinigungsprobleme auf.

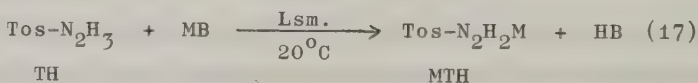
Nachfolgend wird im einzelnen über Darstellung, die Eigenschaften und die erstmals zu isolierbarem N_2H_2 führende Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden, dann über eingehende Untersuchungen zur Synthese von N_2H_2 und anderen Stickstoffwasserstoffen aus Hydrazin durch mikrowellenenergetische Zersetzung berichtet. In einem abschließenden Abschnitt soll über weitere Möglichkeiten zur Gewinnung von N_2H_2 gesprochen werden.

2.2 N₂H₂ durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden

2.2.1 Synthese und Eigenschaften von Alkalimetall-tosylhydraziden

a. Darstellung:

Alkalimetall-tosylhydrazide (MTH) lassen sich nach eigenen Ergebnissen gemäß folgender allgemeiner Reaktionsgleichung



(Tos = CH₃C₆H₄SO₂; M = Alkalimetall; B⁻ = Base) aus Tosylhydrazin (TH) und dem Alkalimetallsalz einer sehr schwachen Säure HB darstellen. Entsprechend entsteht deuteriertes Alkalimetall-tosylhydrazid (MTH-d₂) aus Deutero-tosylhydrazin (TH-d₃) und dem entsprechenden Metallierungsmittel. Die Ausbeute an MTH hängt dabei sehr stark vom Metallierungsmittel sowie von den Reaktionsbedingungen (Lsm., Temperatur, Konzentrationen) ab. So erhält man beispielsweise bei Umsatz von TH mit Lithiummethyl in Diethylether TosLi als Hauptprodukt, während sich TH mit Lithium-n-butyl zu etwa 75% in der erwarteten Weise umsetzt. Als besonders geeignetes Metallierungsmittel erwiesen sich die Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amide MN(SiMe₃)₂. In allen inerten aprotischen Lösungsmitteln entsteht MTH als im Reaktionsmedium unlösliches Produkt; jedoch führt die Darstellung in THF, in welchem sich beide Edukte lösen, zu besseren Ausbeuten als die Synthese in Benzol, in welchem TosN₂H₃ fast unlöslich ist (TosN₂H₃ setzt sich in THF quantitativ mit MN(SiMe₃)₂ um). Da sich THF nicht ohne teilweise

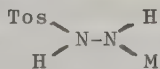
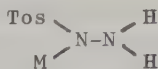
Zersetzung von MTH abziehen läßt, empfiehlt sich zur Reindarstellung von MTH jedoch die Verwendung von Benzol, das sich im Hochvakuum quantitativ von MTH abkondensieren läßt.

b. Charakterisierung

Die Alkalimetall-tosylhydrazide fallen als farblose, feinstkristalline Feststoffe an, die sich - wie von einer Ionenverbindung erwartet - in Wasser lösen, in Kohlenwasserstoffen, Ethern und Aromaten unlöslich sind. Die wäßrige Lösung wirkt alkalisch. Die Verbindungen sind unterhalb 25°C thermisch metastabil und zersetzen sich oberhalb 25°C zu Alkalimetall-tosylat (TosM) und N₂H₂ (s.unten).

c. Struktur

Mehrere Strukturmöglichkeiten sind für MTH denkbar: So könnte die Metallierung von Tosylhydrazin formal durch Substitution des am α- oder β-Stickstoffatoms gebundenen Wasserstoffs unter Bildung folgender Produkte erfolgen:

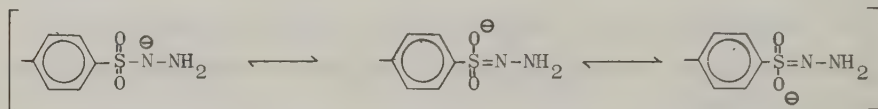


Offenbar wird der am α-Stickstoff gebundene Wasserstoff substituiert, da die sehr bandenreichen IR-Spektren von MTH eine charakteristische NH₂-Deformationsschwingung um 1600/cm aufweisen. (Zuordnung nach Vergleich von MTH mit MTH-d₂). Darüberhinaus spricht die Reaktion von MTH mit Me₃ECl (E = Si, Ge, Sn), die gemäß folgender Reaktionsgleichung



zu α -Substitutionsprodukten führt⁹⁰⁾ für die Konstitution Tos-N(M)-NH_2 . Offenbar wäre auch ein hypothetisches Hydrazid Tos-N(H)-NHM instabil, da das Metallierungsprodukt von Tos-N(Me)-NH_2 bereits unterhalb -78°C in TosM und Me-N=N-H zerfällt⁹¹⁾.

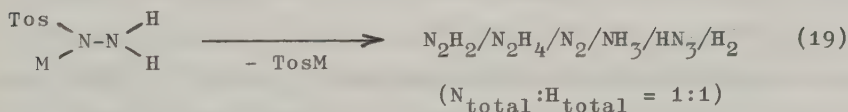
Die negative Ladung im Tosylhydrazid $\text{TosN}_2\text{H}_2^\ominus$ bleibt wohl nicht auf den α -Stickstoff lokalisiert; vielmehr ist im Sinne von



mit einer Verteilung der Ladung auf Stickstoff- und Sauerstoffatome zu rechnen. Im Kristallgefüge dürften dann Tosylhydrazidanionen und Alkalimetallkationen in einem engmaschigen ($\text{M} = \text{Li}$) oder weitmaschigen ($\text{M} = \text{Cs}$) Ionengitter mit mehr oder weniger ausgeprägten kovalenten Bindungsanteilen angeordnet sein. Ob Wasserstoffbrücken im Kristallgitter der Alkalimetall-tosylhydrazide auftreten, ist unbekannt. Die IR-Spektren der Verbindungen sprechen eher gegen Wasserstoffbrücken (wenige, hochfrequentliegende, scharfe NH -Valenzschwingungen).

2.2.2 Produkte der Thermolyse fester Alkalimetall- tosylhydrazide Isolierung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

Erhitzt man die synthetisierten, festen Alkalimetall-tosylhydrazide im Hochvakuum ($p < 10^{-3}$ Torr) über $25^{\circ}C$, so entsteht ein Gas, das nach qualitativ-massenspektrometrischen, quantitativ-analytischen und präparativ-chemischen Untersuchungen hauptsächlich aus N_2H_2 , darüberhinaus aus Hydrazin, Ammoniak und Stickstoff sowie untergeordnet aus Stickstoffwasserstoffsäure und Wasserstoff besteht. Der prozentuale Anteil der gasförmigen Reaktionsprodukte hängt dabei vom eingesetzten Alkalimetall-tosylhydrazid ab (s.unten). Als fester Reaktionsrückstand verbleibt Alkalimetall-tosylat:



(Zum massenspektrometrischen Nachweis von N_2H_2 wurden insbesondere Untersuchungen bei niedrigen Ionisierungsspannungen sowie Massenfeinbestimmungen durchgeführt. Zum analytischen Nachweis s.unten. Zum chemischen Nachweis wurde MTH in Anwesenheit von Azobenzol, Fumarsäure-dimethylester oder Cyclopenten thermolysiert, wobei sich die Hydrierungsprodukte Hydrazobenzol, Bernsteinsäure-dimethylester oder Cyclopentan bildeten.)

Der im Thermolysegas enthaltene Stickstoffwasserstoff N_2H_2 erweist sich als extrem thermolabil: So nimmt der Stickstoffgehalt des Thermolysegas nach massenspektrometrischen Untersuchungen mit zunehmender Entfernung des Ortes der Gassynthese von der Ionenquelle (also mit zunehmender Verweilzeit des Gases in

Glasröhren) stark zu. Dabei macht man die interessante Beobachtung, daß der Stickstoffanteil im Falle des aus CsTH erzeugten Thermolysegases hierbei beachtlich stärker anwächst, als im Falle des aus LiTH gebildeten Gases, was auf die Bildung verschiedener N_2H_2 -Sorten hinweist. Ähnlich wie die Strömungsdauer wirkt sich das Abkühlen eines vom Thermolysegas durchströmten Rohrteiles (insbesondere unter $-78^\circ C$) oder auch ein Anstieg des N_2H_2 -Druckes über 10^{-5} Torr aus.

Beim Durchgang des aus LiTH gebildeten Thermolysegases durch eine Hochvakuumapparatur, die der Reihe nach aus dem Thermolysegefäß, einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Glasschlange und einem doppelwandigen, vor Licht geschützten Glasgefäß mit Kühlfinger besteht, verbleiben Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure quantitativ in der Glasschlange, während sich N_2H_2 als leuchtend gelber Belag am Glasfinger absetzt, wenn man diesen mit flüssigem Stickstoff kühlt (vgl. Abb. auf dem Vorsatzblatt). Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak werden unter den Arbeitsbedingungen ($p < 2 \cdot 10^{-4}$ Torr) abgepumpt. In ähnlicher Weise lassen sich die aus NaTH, KTH, RbTH und CsTH erzeugten, flüchtigen Thermolyseprodukte auftrennen. Allerdings erhält man im Falle des aus CsTH gebildeten Thermolysegases sogar bei der sehr tiefen Temperatur von 16 K kein gelbes, sondern ein farbloses Kondensat, ein Indiz für den unterschiedlichen Bau von N_2H_2 aus CsTH.

Daß sich im Falle der aus LiTH, NaTH und KTH gebildeten Thermolysegase tatsächlich N_2H_2 an dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger absetzt, folgt dabei aus analytischen und massenspektrometrischen Untersuchungen: Läßt man nämlich das feste

N_2H_2 , das zum Unterschied von verdünnt-gasförmigem N_2H_2 thermisch sehr instabil ist und sich nach massenspektrometrischen Untersuchungen bereits ab -179°C (94 K) langsam in Stickstoff und Hydrazin sowie untergeordnet in Wasserstoff, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure zersetzt, thermolysieren und bestimmt den prozentualen Anteil der erwähnten Thermolyseprodukte auf klassisch analytischem Wege, so ergibt sich recht genau ein Gesamtmolverhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff von 1:1. Berücksichtigt man ferner die Tatsache, daß sich bei Drücken um 10^{-6} Torr bei -170°C (ca. 100 K) der gelbe Kühlfingerbelag (unter teilweiser Zersetzung) als massenspektrometrisch identifizierbares N_2H_2 wieder in die Gasphase bringen läßt, so kommt dem gelben Kühlfingerbelag die Summenformel $(\text{NH})_2$ zu $[(\text{NH})_1]$ ist bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bereits instabil^{46,92,93}, $(\text{NH})_2$ kann bei Temperaturen um -170°C noch nicht sublimierbar sein].

Als Indiz für die Reinheit des abgeschiedenen N_2H_2 muß ferner neben dem schon erwähnten korrekten Verhältnis $\text{N} : \text{H} = 1 : 1$ das Infrarotspektrum des gelben Kondensats gelten (für Details siehe Kap. 3.4).

Der prozentuale Anteil von N_2H_2 im Thermolysegas der Hydrazide MTH (M = Li, Na, K, Rb, Cs) wächst, wie qualitativ den Massenspektren der Thermolysegease zu entnehmen ist (vgl. Abb. 34), da ersichtlicherweise die Peak-Höhen-Summe der Thermolyseprodukte H_2 , NH_3 , N_2 , N_2H_4 und HN_3 relativ zur Peak-Höhe des N_2H_2 abnimmt. Daß diese Beobachtung sich auch in der Menge des aus dem Thermolysegas tatsächlich isolierbaren N_2H_2 bestätigt, lehren analytische Vergleichsbestimmungen der Menge des am Kühlfinger isolier-

ten N_2H_2 und der Menge N_2H_4 in der auf $-78^\circ C$ gekühlten Glas-
schlange (als Maß für das der Isolierung entgangene Diimin).

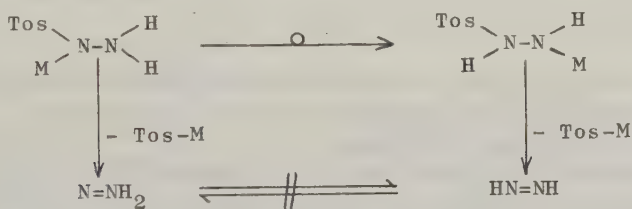
Analytische Zusammensetzung des bei der Thermolyse von Alkali-
metall-tosylhydraziden bei $120^\circ C$ gebildeten Gases

Edukt der Thermolyse	Anteil der Produkte im Thermolysegas (mol-%)					
	N_2H_2	N_2H_4	NH_3	HN_3	N_2	H_2
Tos(Li) N_2H_2	59.0	14.8	3.9	0.1	20.3	1.9
Tos(Na) N_2H_2	71.4	12.7	1.3	0.1	14.2	0.3
Tos(K) N_2H_2	83.3	5.1	0.9	0.1	6.3	0.3

Offensichtlich findet bereits teilweise Thermolyse von gebil-
detem N_2H_2 im Alkalimetall-tosylhydrazid statt, da ansonsten
der prozentuale Anteil an N_2H_2 -Thermolyseprodukten in allen
drei Fällen gleich sein müßte (Voraussetzung: Thermolyse unter
gleichen apparativen und sonstigen Bedingungen). Die Zerset-
zung im Salz und der Gang der N_2H_2 -Ausbeute läßt sich möglicher-
weise damit erklären, daß der im Salz herrschende "Binnengas-
druck" größer als der gerade noch "erlaubte", nicht zur N_2H_2 -
Thermolyse führende Druck von $p = 10^{-3}$ Torr ist und daß der
"Binnendruck" mit zunehmenden Gitterdimensionen, also in Rich-
tung LiTH $\rightarrow$ CsTH abnimmt.

2.2.3 Ablauf der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden

Die Zersetzung von Alkalimetall-tosylhydraziden kann formal auf zwei Wegen unter Bildung von Alkalimetall-tosylat erfolgen: direkt unter Austritt von Isodiimin und indirekt nach einer Wasserstoffumlagerung unter Austritt von Diimin:



Ob bei der Thermolyse von MTH N_2H_2 in der Iso- oder der Normal-Form entsteht, hängt hiernach insbesondere vom Verhältnis der Geschwindigkeit der Eliminierungs- zur Isomerisierungsreaktion ab (eine nachträgliche monomolekulare Isomerisierung von Iso-diimin zu Diimin ist nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie gehemmt). Zum Unterschied von der Isodiiminbildung sollte die MTH-Isomerisierung und damit die Diiminbildung aus MTH in ihrer Geschwindigkeit davon abhängen, ob MTH oder MTH- d_2 zersetzt wird (Isotopeneffekt): Im ersten Falle sollte sich die Bildungsgeschwindigkeit für N_2H_2 bei Übergang von MTH zu MTH- d_2 nicht ändern, im zweiten Falle sollte sich N_2H_2 aus MTH viel rascher als aus MTH- d_2 erzeugen lassen.

Zur Überprüfung des Sachverhalts wurde die Geschwindigkeit der N_2 -Bildung der Thermolyse von festem MTH und von MTH- d_2 überprüft. Die nach zwei Methoden mehrfach wiederholten Kinetiken lieferten, wenn man von analog präparierten, sehr fein kristallinem MTH ausging, übereinstimmende Meßergebnisse; und zwar

wurde gefunden, daß 1) die Zersetzung von MTH bzw. MTH-d₂ nach Geschwindigkeitsgesetzen 1.Ordnung erfolgt, 2) die Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Gewicht von M in MTH zunimmt, und 3) LiTH-d₂ bzw. KTH-d₂ etwa viermal langsamer als LiTH bzw. KTH zerfällt, während CsTH-d₂ nur etwa zweimal langsamer als CsTH thermolysiert (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4 : Vergleich kinetischer Daten der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide bzw. Alkalimetall-deutero-tosylhydrazide

M	(°C)	MTH		MTH-d ₂		$\frac{k_H}{k_D}$
		$k_1(\text{min}^{-1})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	$k_1(\text{min})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	k_D
Li	120°	$1.65 \cdot 10^{-3}$	420	$0.43 \cdot 10^{-3}$	1620	3.86
Na	120°	$2.57 \cdot 10^{-3}$	270	-	-	-
K	120°	$4.08 \cdot 10^{-3}$	170	$0.98 \cdot 10^{-3}$	710	4.18
Cs	120°	$23 \cdot 10^{-3}$	30	-	-	-
Cs	86°	$2.13 \cdot 10^{-3}$	325	$1.05 \cdot 10^{-3}$	660	2.03

(Da es sich dabei um Festkörperzersetzungen handelt, kommt den kinetisch gefundenen Zahlenwerten wohl weniger absolute Bedeutung zu.)

Offensichtlich bildet sich N₂H₂ aus LiTH und KTH auf dem Wege über eine Isomerisierung. CsTH unterscheidet sich auch hier von den übrigen Alkalimetall-tosylhydraziden. Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß CsTH sowohl ohne als auch nach vorangehender Isomerisierung N₂H₂ freizusetzen vermag.

2.3 N_2H_2 und andere Stickstoffwasserstoffe durch Radiolyse von Hydrazin

2.3.1 Bisherige Ergebnisse

Basierend auf Arbeiten von Rice und Scherber⁹⁴⁾, die als erste Stickstoffwasserstoffsäure einer Entladung aussetzten, untersuchten Foner und Hudson die mikrowellenenergetische Zersetzung von Hydrazin. Als Produkt erkannten sie mittels massenspektrometrischer Messungen zunächst⁴⁾ H_2 , NH_3 , N_2 und N_2H_2 , später noch die Radikale H , N , NH_2 sowie das Molekül N_3H_3 ⁹⁵⁾. Als Maximalkonzentration für N_2H_2 und N_3H_3 wird 1,9 bzw. 0,5 % (bezogen auf N_2H_4) angegeben (Radiolysegasdarstellung bei niedriger Energie und hohem N_2H_4 -Druck)⁹⁶⁾. Die gleichen Produkte entstehen nach Foner und Hudson⁹⁵⁾ auch bei einer Reaktion von N_2H_4 mit den Produkten der Radiolyse von H_2 oder N_2 . Beim Auftauen sämtlicher, in eine 77K-Falle einkondensierten Radiolyseprodukte von N_2H_4 finden die Autoren neben viel N_2 , sehr viel NH_3 und N_2H_4 neben geringen Mengen N_2H_2 , N_3H_3 und N_4H_4 ⁹⁵⁾. Die von Foner und Hudson begründete N_2H_2 -Darstellungsmethode wurde von allen weiteren Bearbeitern lediglich als Synthesemöglichkeit für N_2H_2/NH_3 -Gemische übernommen, wobei unterschiedliche Versuchsbedingungen angewendet wurden: Die Mehrzahl der Autoren arbeitet bei hohem N_2H_4 -Druck und hoher⁹⁷⁾ oder niedriger^{98,99)} Mikrowellenenergie. Das NH_3/N_2H_2 -Verhältnis des dabei erhaltenen Gases soll zwischen 12 und 6 betragen. Die bisherigen Erkenntnisse bedürfen, wie nachfolgend geschildert, zum Teil der Korrektur.

2.3.2 Produkte der Radiolyse von Hydrazin

Leitet man gasförmiges Hydrazin in einer Glasapparatur durch eine Mikrowellenentladungszone, so besteht das Reaktionsgas kurz nach dem Plasma, abgesehen von mehr oder weniger Hydrazin aus den Molekülen H_2 , N_2 und NH_3 sowie den Radikalen $\cdot H$ und $\cdot N$ in relativ großen Mengen, $\cdot NH$ und $\cdot N_2H$ in mittleren Mengen sowie $\cdot N_2H_3$ in geringen Mengen ("Primärprodukte"). Daneben finden sich im Radiolysegas N_2O und möglicherweise NO . Der Hydrazinanteil verringert sich dabei mit steigender Mikrowellenenergie und abnehmendem N_2H_4 -Druck schließlich bis auf Null. Entsprechend nimmt auch $\cdot N_2H_3$ ab, während gleichzeitig die Menge an N_2 , NH_3 , $\cdot H$ und $\cdot N$ ansteigt.

Das Radiolysegas vermag sich nun, wie weiterhin gefunden wurde, an gekühlten Glaswänden zu einer Reihe von Stickstoffwasserstoffen wie N_2H_2 , N_3H , N_3H_3 , N_4H_2 , N_6H_2 umzusetzen ("Sekundärprodukte"). Leitet man demgemäß das gebildete Gas durch eine auf $-40^\circ C$ gekühlte Glasschlange in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes U-Rohr, so erhält man ein Tieftemperaturkondensat der erwähnten Stickstoffwasserstoffe.

Nachfolgend sei zuerst auf die Bildung des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 , dann auf die Bildung der anderen Stickstoffwasserstoffe eingegangen.

a. Zur N_2H_2 -Bildung durch Radiolyse von Hydrazin

Untersuchungen zur Optimierung der Ausbeute des Radiolysesekundärproduktes N_2H_2 , gebildet in der oben beschriebenen Weise, haben folgendes ergeben: Die Ausbeute wächst mit zunehmender Mikro-

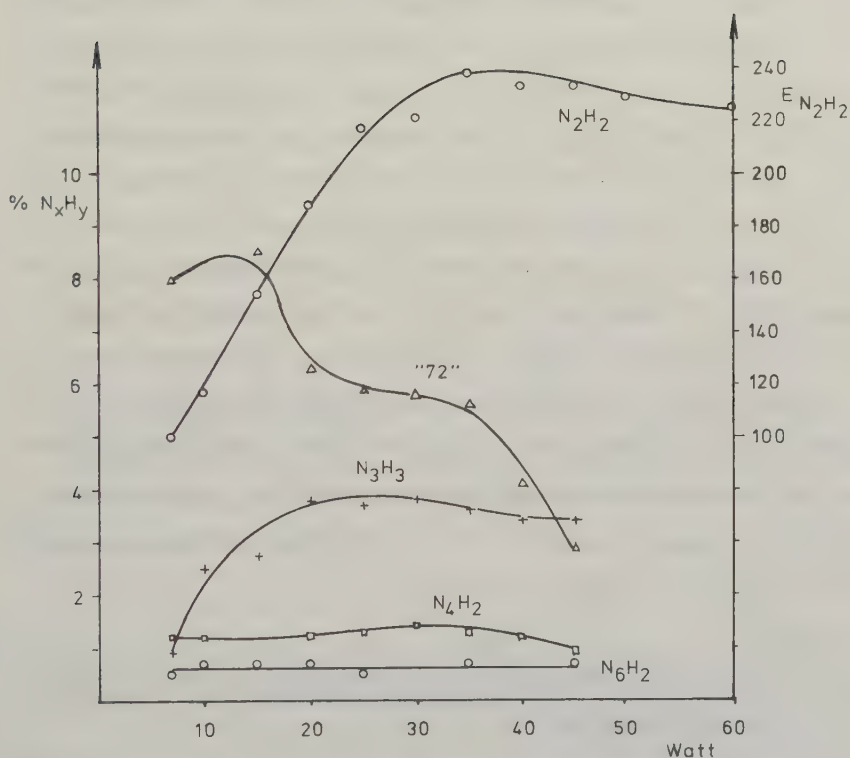


Abb. 3: Abhängigkeit der Menge an N_2H_2 , N_3H_3 , N_4H_2 , N_6H_2 und "72" von der Energie der Mikrowellenentladung

Bem.: "72" ist möglicherweise N_4O

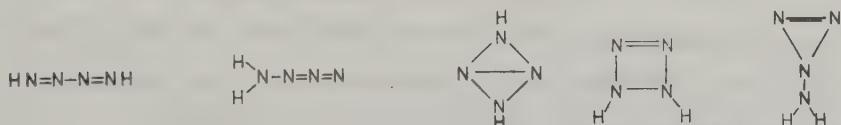
wellenenergie (vgl. Abb. 3), mit zunehmendem Hydrazindruck und mit abnehmender Temperatur der Kühlfalle für das Radiolysegas. Da mit steigender MW-Energie der Anteil an Ammoniak stärker als der Anteil an N_2H_2 wächst und beide Verbindungen bisher nicht voneinander trennbar sind, arbeitet man zweckmäßigerweise bei nicht zu hoher MW-Energie. Als optimal erwies sich die Radiolyse von Hydrazin des Drucks 5,5 Torr mit einer Energie von 13 Watt und Leiten des gebildeten Radiolysegases zunächst durch eine auf $-78^{\circ}C$ gekühlte Falle (in ihr werden die Sekundärreaktionsprodukte gebildet und außer H_2 , N_2 , NH_3 und N_2H_2 zurückgehalten), dann durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. In dieser Verbindung verbleiben NH_3 und N_2H_2 und zwar günstigstenfalls im Molverhältnis 3:1. Eine Reinisolierung von N_2H_2 , dargestellt durch die Hydrazinradiolyse, ist bisher noch nicht möglich gewesen.

b. Zur Bildung anderer Stickstoffwasserstoffe durch Radiolyse von Hydrazin

Bei der Reaktion der "Primärprodukte" der Hydrazinradiolyse an gekühlten Flächen entstehen neben Diimin weitere neue Stickstoffwasserstoffe: N_3H_3 , N_4H_2 und N_6H_2 . Sie bilden sich zusammen mit N_2H_2 . Dabei erreicht die Konzentration von N_3H_3 , N_4H_2 und N_6H_2 im Radiolysegas nach Durchgang des Gases durch die auf $-40^{\circ}C$ gekühlte Reaktionsfalle ihren Maximalwert; auch die Energieabhängigkeit der N_3H_3 , N_4H_2 und N_6H_2 -Konzentration verläuft synchron der N_2H_2 -Konzentration (vgl. Abb. 3).

Da die erwähnten Stickstoffwasserstoffe nur in kleiner Menge entstehen, bereitet die Verbindungsisolierung große Schwierigkeiten. Die vorläufig besten Ergebnisse wurden im Zusammenhang mit der N_4H_2 -Isolierung erzielt, indem man das Radiolysegas durch auf $-78^{\circ}C$ gekühlte Fallen schickt, wobei N_2H_4 , N_3H_3 und N_6H_2 zurückgehalten werden. Nach Kondensation des N_4H_2 -, N_2H_2 - und NH_3 -haltigen Restgases in einer auf $-95^{\circ}C$ gekühlten Falle zerstört man das thermolabile N_2H_2 durch kurzzeitiges Erwärmen auf $0^{\circ}C$ und kondensiert anschließend fraktionierend, wobei man den zwischen -90 und $-80^{\circ}C/10^{-4}$ Torr übergehenden Teil sammelt. Auf diese Weise konnte N_4H_2 zusammen mit NH_3 bis zum Verhältnis 1:2,4 angereichert werden.

Von den fünf möglichen Konstitutionsisomeren des Stickstoffwasserstoffs N_4H_2

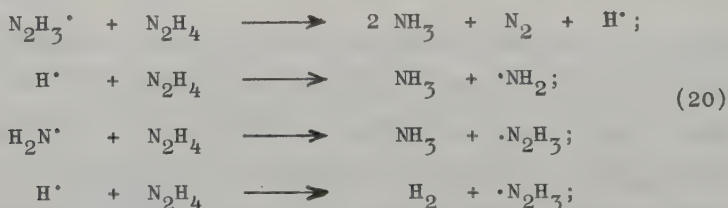


konnte das Amin-azid wegen des Fehlens einer Azidbande im IR-Spektrum der Verbindung ausgeschlossen werden. Nach den Ergebnissen einer Geometrieoptimierung mittels des ST0-3G-ab-initio-Verfahrens¹⁰⁰⁾ hat die fast ebene Cyclotetrazenform (berechnete Bindungslängen 146 bzw. 129 pm für die N-N- bzw. N=N-Abstände) die geringste Gesamtenergie, gefolgt von dem um 13 kcal/mol energiereicheren Tetrazdin und dem wesentlich energiereicheren und damit unwahrscheinlicheren Bicyclotetrazan bzw. Amino-cyclotriazen.

2.3.3 Ablauf der Radiolyse von Hydrazin

Setzt man Gase einer Mikrowellenentladung aus, so werden die Gasmoleküle angeregt, ionisiert und in Bruchstücke gespalten. Der Mechanismus der Umwandlung der MW-Energie in Anregungs-, Ionisierungs- und chemische Energie ist dabei im einzelnen noch undurchsichtig. Der Vorgang läßt sich offenbar über eine vielfach wiederholte Energiequantenaufnahme der Gasmoleküle und ihrer damit verbundenen "Aufheizung" anschaulich deuten. Neben dieser Möglichkeit des Energietransfers auf die Gasmoleküle diskutiert man auch eine Anregung und Ionisation durch die im elektromagnetischen Wechselfeld der Mikrowelle hochbeschleunigten und bereits durch Stoßionisation vermehrten Elektronen¹⁰¹⁾.

Radiolysereaktionen können demnach Thermolyse-, Photolyse- oder massenspektrometrischen Reaktionen von Molekülen ähnlich sein. Die Thermolyse von Hydrazin soll sich im wesentlichen im Zuge folgender Radikalketten abspielen¹⁰⁴⁾:



Diese Reaktionen erklären bis auf $\text{N}^{\bullet}$, $\bullet\text{NH}$ und $\bullet\text{N}_2\text{H}$ die aufgefundenen "Primärprodukte" der Radiolyse von Hydrazin ($\text{N}^{\bullet}$, $\bullet\text{NH}$, $\bullet\text{N}_2\text{H}$ könnten ihrerseits Radiolyseprodukte von reichlich gebildetem N_2 und NH_3 sein).

Die Umwandlung der "Primärprodukte" in die "Sekundärprodukte" (N_2H_2 , HN_3 usw.) an gekühlten Flächen ist unklar. Ausgeschlossen wurde durch unabhängige Versuche, daß z.B. N_2H_2 aus den primär gebildeten angeregten Stickstoffmolekülen oder Stickstoffatomen mit überschüssigem N_2H_4 entsteht. Zu untersuchen wäre die Einwirkung von Wasserstoffatomen auf Hydrazin.

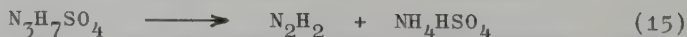
2.4 Ausblick

2.4.1 Weitere Quellen für den Stickstoffwasserstoff N_2H_2

a. Triazaniumsulfat als N_2H_2 -Quelle

Das durch Aminierung von Hydrazin mittels Hydroxylamin-O-sulfonsäure zugängliche, thermolabile Triazaniumsulfat $N_3H_7SO_4$ ⁷⁴⁾ entläßt - wie massenspektrometrisch gefunden wurde - im Hochvakuum ab $-60^{\circ}C$ nicht Triazan N_3H_5 , sondern zunächst dessen (formale) Thermolyseprodukte NH_3 und N_2H_2 . Mit zunehmender Thermolysezeit nimmt jedoch der Ammoniakanteil im Thermolysegas ab, so daß schließlich das Gas nur noch aus dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2 besteht. Das gebildete N_2H_2 erweist sich aufgrund massenspektrometrischer, infrarotspektroskopischer und chemischer Untersuchungen (Reaktion mit Ammoniak, vgl. 4.5.3) als identisch mit dem durch Thermolyse von Lithiumtosylhydrazid erzeugten und nach Durchlaufen einer $-78^{\circ}C$ -Kühlfalle untersuchten Diimin.

Bemerkenswert ist das Thermolyseverhalten von Triazaniumsulfat insofern, als bisher bekannte "Azanium-Sulfate" (NH_4HSO_4 , $N_2H_6SO_4$) im Gegensatz zu den entsprechenden Azanium-Halogeniden oder -Pseudohalogeniden im Hochvakuum erst bei höheren Temperaturen zerfallen. Hiernach erscheint ein primärer Zerfall von $N_3H_7SO_4$ in H_2SO_4 und N_3H_5 wenig wahrscheinlich. Offenbar vermag das Triazaniumsulfat, dem nach ^{14}N -NMR-Untersuchungen tatsächlich der Aufbau $(N_3H_7)^{++}SO_4^{--}$ (Triazaniumsulfat) und nicht der ebenfalls denkbare Aufbau $(NH_4)^+(N_2H_3)^+SO_4^{--}$ (Ammonium-diiminiumsulfat) zukommt, direkt gemäß

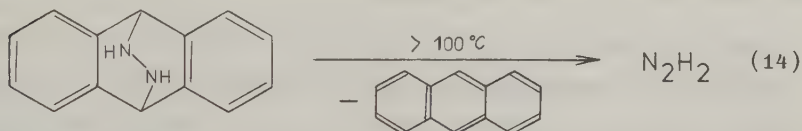


zu zerfallen. Über die Herkunft des Ammoniak zu Beginn der Ther-

molyse läßt sich bisher keine endgültige Aussage treffen.

b. Retro-Diels-Alder-Reaktionen als Quelle für N_2H_2

Das durch vorsichtige Verseifung des Addukts von Azodicarbonsäure-dialkylester an Anthracen ⁵⁷⁾ erhältliche Anthracen-9,10-bis-imin ist nach Corey und Mock ⁷⁰⁾ eine Quelle für Diimin; es entwickelt bei Thermolyse ($>100^\circ C$) im Hochvakuum massenspektrometrisch nachweisbar N_2H_2 :



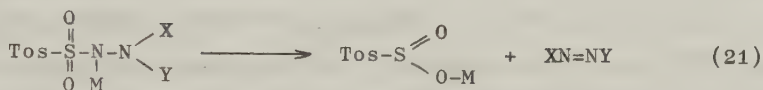
Zwar wurde die Abtrennung von dem gleichzeitig gebildeten Anthracen nicht versucht, doch sollte sie - nach dem Dampfdruckverhältnissen zu urteilen - möglich sein. Die Darstellung von N_2H_2 aus Anthracen-9,10-bisimin wäre insbesondere deswegen von Bedeutung, da nach Nelson ⁸⁶⁾ bei der Thermolyse des analogen Anthracen-Azomethan-Addukts ausschließlich trans-Azomethan entsteht.

Wie Nelson weiter zeigte, entstehen bei der Thermolyse des Cyclopentadien-Azomethan-Addukts beide Konformationsisomere des Azomethans, und zwar 62 % cis- und 38 % trans-Azomethan. Infolge der Energiedifferenz zwischen der anti- und den beiden energiereicheren syn-Konformeren des Cyclopentadien-Azomethan-Addukts (ca. 5 kcal/mol ¹⁸⁸⁾) erniedrigt sich die Aktivierungsenergie für die syn-Addukt-Spaltung zusätzlich um diesen Betrag, was die Bildung des ansonsten energiereicheren cis-Azomethans begünstigt. Mit dieser Reaktion ist - unabhängig von der Möglichkeit einer

Präparation geeigneter Ausgangsverbindungen (z.B. ist das Cyclopentadien-Diimin-Addukt nicht zu fassen⁷¹⁾; es zerfällt unter Reduktion des Diens) - gezeigt, welcher Effekte man sich zur Synthese bestimmter Diiminisomeren bedienen könnte.

2.4.2 Die Darstellung von Azoverbindungen durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden als Modell einer verallgemeinerungsfähigen Doppelbindungssynthese

Die zu Azoverbindungen $X=N=N-Y$ führende innermolekulare Redoxreaktion



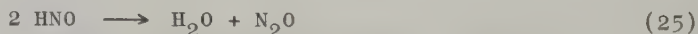
(M = Alkalimetall; X = Y = H, Me_3Si , Me_3Ge), bei der unter Reduktion des Sulfonats zum Sulfinat eine zur Doppelbindungsbildung führende Oxidation der funktionellen Gruppe der Sulfonsäure die Bindungslösung begleitet, sollte zur Synthese auch anderer Doppelbindungsmoleküle nutzbar sein. Wegen der besonderen Art der Reaktionsführung sollten dabei auch sehr reaktionsfähige Moleküle, wie Nitrosowasserstoff, Singulett-Sauerstoff oder Silaethen zugänglich sein, sofern sie bei der notwendigen Thermolysetemperatur unter Bedingungen 1. Ordnung in der Gasphase metastabil sind:



Nachfolgend sei kurz auf Untersuchungen zur Darstellung von Nitrosowasserstoff sowie Singulett-Sauerstoff eingegangen. Die Versuche zum Aufbau einer Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung sind Gegenstand einer eigenen Arbeit¹⁰⁵⁾.

a. Zur Darstellung und Charakterisierung von HNO aus Alkalimetalltosylhydroxylamiden

Die Alkalimetall-tosylhydroxylamide, Tos-N(M)-OH, (M = Li, Na, K, Cs; Stellung des Metalls unsicher), die sich analog zu den Alkalimetall-tosylhydraziden durch Metallierung des aus Tosylchlorid und absolutem Hydroxylamin zugänglichen N-Tosyl-hydroxylamids darstellen lassen, thermolysieren im Hochvakuum ab 30°C unter Bildung eines Thermolysegases, das nach massenspektrometrischen Untersuchungen das Molekül HNO ($m/e = 31$) enthält. Neben HNO besteht das Thermolysegas aus Wasser ($m/e = 18$) und Distickstoffoxid ($m/e = 44$), sowie untergeordnet aus Wasserstoff und Stickoxid ($m/e = 2$ bzw. 30). Zum Unterschied zu den Alkalimetall-tosylhydraziden MTH, wo mit größer werdendem Metall M die Thermolyse des N_2H_2 im Salz selbst zurückgeht (erkennbar am N_2 - und N_2H_4 -Anteil im Thermolysegas), nimmt der Anteil von N_2O und H_2O im Thermolysegas von Lithium- über Kalium- zum Cäsium-tosylhydroxylamid zu; dieser Befund ist zu deuten als steigende Thermolyse von HNO im Salz, gemäß



Das freigesetzte HNO ist nach bisherigen Untersuchungen eine nur in sehr großer Verdünnung in der Gasphase bis mindestens 100°C metastabile Verbindung, die sich bei Partialdrücken $> 10^{-5}$ Torr hauptsächlich in H_2O und N_2O zum geringeren Teil auch in H_2 und NO zersetzt.

An auf 77 K gekühlten Glasflächen läßt sich HNO vollständig aus dem Thermolysegas entfernen. Das dabei erhaltene Tieftemperaturkondensat ist offenbar farblos. Es gibt beim Auftauen auf 170 K

N_2O und NO , aber kein HNO ab. Die Befunde lassen sich damit erklären, daß sich das im Thermolysegas anwesende HNO nicht monomer niederschlägt (monomeres HNO sollte grün bis blau sein), sondern sich zu farbloser cis (?) -hyposalpetriger Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ dimerisiert, welche erst beim Auftauen zu H_2O und N_2O thermolysiert.

Kondensiert man das aus Lithium-tosylhydroxylamid erhältliche Thermolysegas an einer auf 15 K gekühlten Fläche, so thermolysiert das ebenfalls farblose Kondensat bereits bei 30 K unter Wasserstoffentwicklung, was darauf deutet, daß möglicherweise nicht normaler Nitrosowasserstoff $\text{H}-\text{N}=\text{O}$, sondern die sicher sehr reaktive isomere Form $\text{HO}-\text{N}$ (Hydroxyl-azen) ausgefroren und demzufolge bei der Thermolyse gebildet wurde.

b. Zur Darstellung von Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ aus Natrium-tosyl-peroxid

Bei der Thermolyse des Natriumsalzes der p-Toluol-peroxo-sulfonsäure, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O}-\text{O}^-\text{Na}^+$, im Hochvakuum wird nach massenspektrometrischen Untersuchungen bereits bei Raumtemperatur Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Das Aufttrittspotential dieses Sauerstoffs liegt nach vorläufiger Messung mit 11,3 eV signifikant unter dem Normalwert für O_2 (12,01 eV¹³⁰), was als Indiz für das Vorliegen von Singulett-Sauerstoff gewertet werden kann [$\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ist bezüglich Triplett-Sauerstoff um 22,6 kcal/mol energiereicher¹⁰⁷]. Ein spezifischer chemischer Nachweis für die Bildung von Singulett-Sauerstoff, etwa durch Reaktion des Thermolysegas mit cyclischen 1.3-Dienen zu 1.4-Endoperoxiden¹⁰⁸), konnte noch nicht zweifelsfrei geführt werden.

3 Strukturklärende spektroskopische Untersuchungen an N_2H_2

3.1 Massenspektrometrische Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2

3.1.1 Bisherige massenspektrometrische Untersuchungen

Der erstmalige massenspektrometrische Nachweis von N_2H_2 , dargestellt durch Radiolyse von N_2H_4 , wird von Foner und Hudson²⁾ beschrieben. Die gleichen Autoren bestimmten auch schon das Ionisierungspotential des vorliegenden N_2H_2 . Holzmann und Minkwitz¹³⁵⁾ veröffentlichten für N_2H_2 und dessen Fragmentionen Auftrittsenergien, wobei sie auf das von uns beschriebene Darstellungsverfahren für N_2H_2 ⁷³⁾ zurückgriffen. Schließlich bearbeiteten auch Willis, Lossing und Back¹³⁶⁾ die Frage nach den Auftrittsenergien für Molekülion und Bruchstückionen aus N_2H_2 , dargestellt mittels Hydrazinradiolyse. In der Tabelle 5 sind die Meßergebnisse der erwähnten Arbeitsgruppen zusammen mit entsprechenden Daten anderer Stickstoffwasserstoffe wiedergegeben.

Tabelle 5: Bisher bekannt gewordene Ionisierungs- und Auftritts-
potentiale der Molekül- und Bruchstückionen der Stick-
stoffwasserstoffe (massenspektrometrisch durch Elektro-
nenstoß gewonnene, adiabatische Werte)

m/e	Ion	Herkunfts- molekül	Auftrittspotential ^{a, b)} [eV]	Lit.)
43	N_3H^+	$\leftarrow N_3H$	$10,3 \pm ?$	139);
32	$N_2H_4^+$	$\leftarrow N_2H_4$	$8,74 \pm 0,06$	137); $9,0 \pm 0,1$ 77);
31	$N_2H_3^+$	$\leftarrow N_2H_3$	$7,88 \pm 0,2$	95);
	$N_2H_3^+$	$\leftarrow N_2H_4$	$8,2 \pm 0,3$	135); $11,3 \pm 0,1$ 77);
			$11,18 \pm 0,1$	95);
30	$N_2H_2^+$	$\leftarrow N_2H_2$	$9,7 \pm 0,1$	136); $9,87 \pm 0,3$ 135);
			$9,85 \pm 0,1$	2);

Fortsetzung Tab.5

m/e	Ion	Herkunfts- molekül	Auftrittspotential ^{a,b)} [eV] Lit.)
30	$N_2H_2^+$	$\leftarrow N_2H_4$ ^{d)}	ca. 10,5 ¹³⁶⁾ ; 11,9 $\pm$ 0,2 ⁷⁷⁾ ; 10,98 $\pm$ 0,2 ²⁾ ; 11,00 $\pm$ 0,2 ⁹⁵⁾
29	N_2H^+	$\leftarrow N_2H_4$	14,8 $\pm$ 0,3 ⁷⁷⁾ ;
	N_2H^+	$\leftarrow N_2H_2$	10,98 $\pm$ 0,05 ¹³⁶⁾ ; 10,66 $\pm$ 0,3 ¹³⁵⁾ ;
28	N_2^+	$\leftarrow N_2$	15,65 $\pm$ 0,02 ^{c)}
	N_2^+	$\leftarrow N_2H_4$	16,2 $\pm$ 0,1 ^{77)d)} ;
	N_2^+	$\leftarrow N_2H_2$	14,00 $\pm$ 0,05 ¹³⁶⁾ ; 15,7 $\pm$ 0,3 ¹³⁵⁾ ;
17	NH_3^+	$\leftarrow NH_3$	10,15 $\pm$ 0,02 ^{c)}
16	NH_2^+	$\leftarrow NH_2$	11,4 $\pm$ 0,1 ⁹⁵⁾ ;
	NH_2^+	$\leftarrow N_2H_4$	13,9 $\pm$ 0,4 ⁹⁵⁾ ;
	NH_2^+	$\leftarrow N_2H_2$	13,6 $\pm$ 0,3 ¹³⁵⁾ ;
	NH_2^+	$\leftarrow NH_3$	16,0 $\pm$ 0,1 ⁹⁵⁾ ;
15	$2\Pi NH^+$	$\leftarrow 3\Sigma^- NH$	13,1 $\pm$ 0,05 ¹³⁸⁾ ;
	NH^+	$\leftarrow N_2H_2$	15,2 $\pm$ 0,3 ¹³⁵⁾ ;

Bem.:

a) Energieärmster Übergang; die Natur der ungeladenen Teilchen ist nicht immer bekannt.

b) Bei mehreren Werten steht der neueste an erster Stelle.

c) Da sehr häufig vermessen, bester Wert aus Tabellenwerten ¹³⁹⁾.

d) Abspaltung von einem bzw. zwei ungeladenen Wasserstoffmolekülen.

Aus diesen Werten und mit der Bildungswärme von N_2H_4 ($\Delta H_f(g) = 22,7 \text{ kcal/mol}^{(65)}$) wurden zwei unterschiedliche Bildungswärmen für N_2H_2 errechnet: $48,7 \pm 5 \text{ kcal/mol}^{(2)}$ (über das Auftrittspotential von $N_2H_2^+$ aus $N_2H_4 = 10,98 \text{ eV}$ von Foner und Hudson) bzw. $36 \pm 2 \text{ kcal/mol}^{(136)}$ (mit Hilfe des Auftrittspotentials von N_2 aus $N_2H_2 = 14,00 \text{ eV}$ von Willis, Lossing und Back). Für die NN-Dissoziationsenergie des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 werden die Werte $99,36^{(135)}$, $104 \pm 6^{(2)}$ und $121 \text{ kcal/mol}^{(136)}$ diskutiert.

In der Tabelle 5 sind die eigenen massenspektrometrischen Meßergebnisse nicht enthalten (vgl. dazu Tab. 6, S.79). Sie lieferten, wie nachfolgend näher besprochen wird, u.a. Hinweise auf die Existenz isomerer Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 .

3.1.2 Massenspektrometrische Untersuchungen I:

Zur Existenz isomerer Stickstoffwasserstoffe der Summenformel N_2H_2 —¹¹⁵⁾

a. Quellen für N_2H_2 -Isomere

Das bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV von gasförmigem, aus MTH durch Thermolyse bzw. Hydrazin durch Radiolyse gewonnenem N_2H_2 erhaltene Massenspektrum weist neben dem Molekülion $N_2H_2^+$ ($m/e = 30$) vor allem Massen von Ionenbruchstücken mit intakter Stickstoffkette auf (N_2H^+ , N_2^+), wogegen Massen von Ionen mit gespaltener Stickstoffkette (NH^+ , N^+) nur untergeordnet auftreten (vgl. Abb.4a). Erniedrigt man die Ionisierungsenergie von 70 auf 20 eV, so dominiert im Massenspektrum erwartungsgemäß der Massenpeak des Molekülions $N_2H_2^+$ (vgl. Abb.4b).

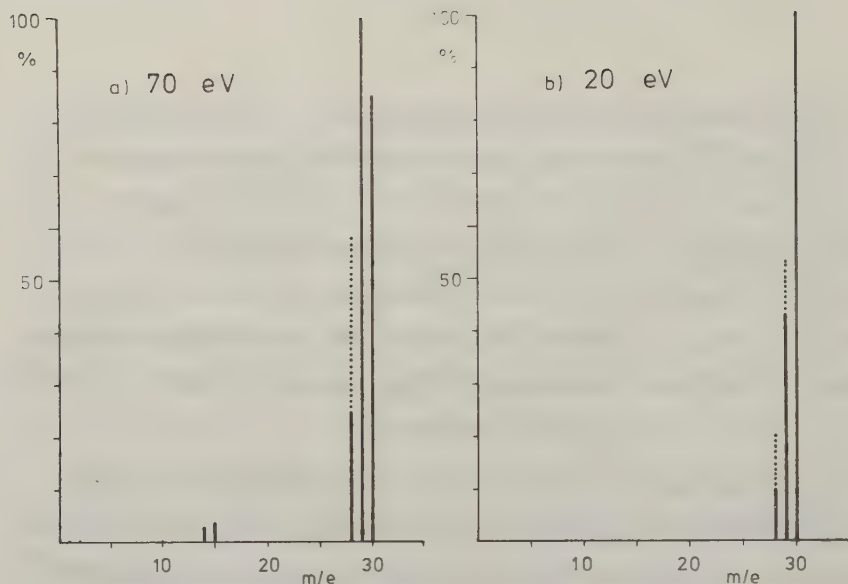


Abb. 4a u. 4b: Massenspektren 70 und 20 eV von N_2H_2 aus verschiedenen Quellen und davon abhängige Extremwerte der Peakintensitäten

Die aus verschiedenen Quellen erzeugten Stickstoffwasserstoffe liefern dabei im Ionisierungsenergiebereich 70-30 eV nahezu übereinstimmende Massenspektren. Erst bei Ionisierungsenergien < 20 eV treten Differenzen insbesondere für das Intensitätsverhältnis der Peaks M^+ und $(M-1)^+$ auf. Untersuchungen bei besonders guten meßtechnischen Bedingungen bezüglich Energiebreite und Energieinhalt der ionisierenden Elektronen (vgl. S. 237) ergaben, daß das Intensitätsverhältnis von $(M-1)^+$ - zu M^+ -Peak von N_2H_2 , dargestellt aus CsTH höher ist, als das entsprechende Verhältnis von N_2H_2 , dargestellt aus den anderen Alkalimetall-tosylhydraziden und zwar bei einer Ionisierungsenergie von 18 eV um 44% und bei 15 eV um 79% (vgl. Tab. 37).

Da Peak-Intensitäten ein Maß für die Bildungswahrscheinlichkeit des betreffenden Ions sind, entsteht mithin das N_2H^+ -Fragment im Falle des aus CsTH gewonnenen N_2H_2 bei niedriger Ionisierungsenergie

gie leichter als im Falle des aus LiTH, NaTH oder KTH gewonnenen. Demgemäß unterscheiden sich auch die unter exakt vergleichbaren Bedingungen nach der RPD-Methode bestimmten Ionisierungs- und Auftrittsenergien für die Ionen $N_2H_2^+$ und N_2H^+ (Abb.5).

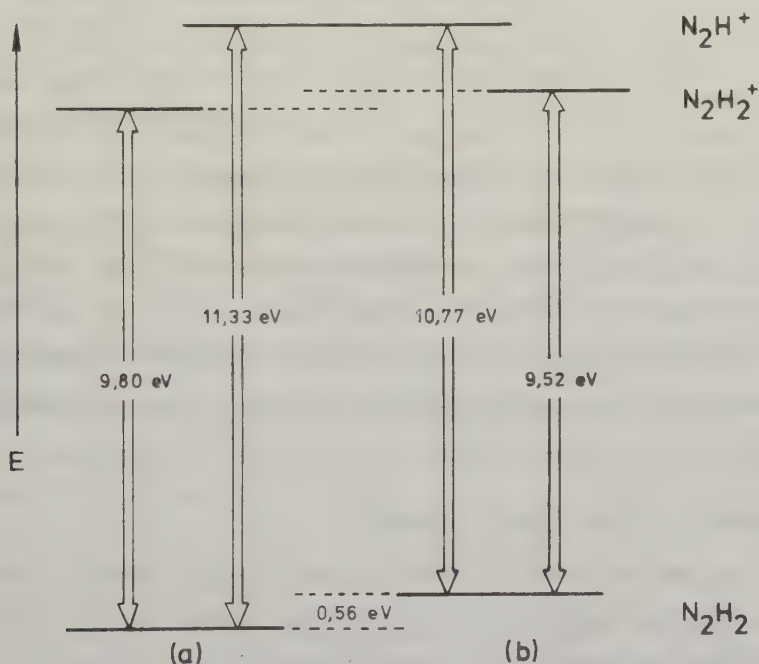
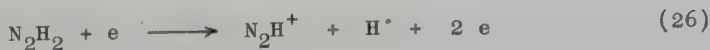


Abb. 5: Energien (Fehler $\pm 0,05$ eV) für die Bildung von M^+ und $(M-1)^+$ aus N_2H_2 thermolytisch dargestellt aus LiTH (a) bzw. CsTH (b)

Der Abb. 5 ist zu entnehmen, daß die Ionisierungspotentiale von N_2H_2 aus LiTH (entsprechendes gilt für NaTH und KTH) $9,80 \pm 0,05$ eV, für N_2H_2 aus CsTH (entsprechendes gilt für N_2H_2 aus N_2H_4) $9,52 \pm 0,05$ eV betragen. Darüber hinaus benötigt die zum identischen Bruchstück N_2H^+ führende Reaktion



je nach der Art der Diiminquelle eine um $0,56 \pm 0,1$ eV differierende Energie (für N_2H^+ sind keine Isomere denkbar). Mithin bilden sich aus CsTH und N_2H_4 Stickstoffwasserstoff N_2H_2 in isomerer Form zu dem aus LiTH, NaTH und KTH entwickelten. Gemäß der Abb. 5 ist dabei N_2H_2 aus CsTH und N_2H_4 um ca. 13 kcal/mol ($\cong 54$ kJ/mol) energiereicher als N_2H_2 aus Li-, Na- und KTH. Für N_2H_2 aus RbTH findet man beide Ionisierungsenergien (vgl. S. 79); es entsteht offenbar ein Gemisch aus beiden Isomeren. Im Zusammenhang mit der Existenz isomerer Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 sei an den großen Unterschied im kinetischen Isotopieeffekt bei der N_2H_2 -Freisetzung aus LiTH und KTH bzw. CsTH (vgl. Kap. 2.2.3) sowie an die gesteigerte Empfindlichkeit des Thermolysegases aus CsTH gegen Druck und beim Leiten durch gekühlte Schlangen (vgl. S. 178 und 179) erinnert.

b. Methoden der N_2H_2 -Isomerisierung

Mit der zwar aufwendigen, vorerst jedoch einzig zuverlässigen Methode zur Unterscheidung der beiden N_2H_2 -Isomeren in der Gasphase mittels der Messung der Ionisierungsenergien wurden die Bedingungen untersucht, bei denen eine Umwandlung der energiereichen N_2H_2 -Form in die energieärmere erfolgen kann (über meßtechnische Einzelheiten vgl. S. 225f). Es wurde gefunden, daß zur Isomerisierung führt:

a) Cäsiumtosylhydrazid entwickelt nur dann das reine, energiereichere N_2H_2 -Isomere, wenn das Tosylhydrazid frisch bereitet und keinen höheren Temperaturen (keineswegs $> 70^\circ C$) ausgesetzt wurde; andernfalls entstehen beide Isomeren gleichzeitig. Bei raschem Erwärmen des CsTH über $150^\circ C$ - wobei naturgemäß ein großer Teil des Salzes thermolysiert - liefert dieses anschließend sogar nur mehr das ener-

gieärmere N_2H_2 -Isomere. Offenbar wird CsTH durch Wärme strukturell irreversibel verändert. Entsprechendes gilt möglicherweise auch für die übrigen Alkalimetalltosylhydrazide; nur erfolgt die Umwandlung zunehmend leichter in der Reihe CsTH $\rightarrow$ LiTH. Demgemäß erhält man aus RbTH unter allen bisher erprobten Bedingungen ein N_2H_2 -Isomere ngemisch, aus KTH nur das energieärmere Isomere.

b) Leitet man das energiereichere reine N_2H_2 -Isomere bei $\leq 10^{-5}$ Torr durch auf -78°C gekühlte Glasröhren, so tritt ebenfalls Isomerisierung ein. Eine 1,6 m lange Kühlschlange drängt dabei die Konzentration des energiereicheren Isomeren unter die Nachweisgrenze, nicht gekühlte Glasschlangen bleiben demgegenüber ohne Einwirkung.

c) Bereits kleinere Mengen gasförmigen Chlorwasserstoffs verursachen eine Umwandlung des energiereicheren N_2H_2 -Isomers in die stabilere Form (vgl. dazu die Kap. 3.2 und 4.6).

c. Zur Struktur der N_2H_2 -Isomeren

Aufgrund des großen Energieunterschieds beider Formen von N_2H_2 wird eine Konstitutionsisomerie einer Konfigurationsisomerie vorgezogen und vorläufig dem energieärmeren Isomer die Diazen-, dem energiereicheren die Isodiazenstruktur zugeordnet (vgl. hierzu Kap. 1.3 und 1.2). Die Strukturzuordnung wird durch UV-spektroskopische Untersuchungen (vgl. Kap. 3.3) sowie durch das Thermolyseverhalten beider Isomere (vgl. 4.1.2 und Tab.39) gestützt. Leider ließ sich wegen der Unbeständigkeit von festem energiereicheren N_2H_2 bisher kein strukturklärendes IR-Spektrum anfertigen.

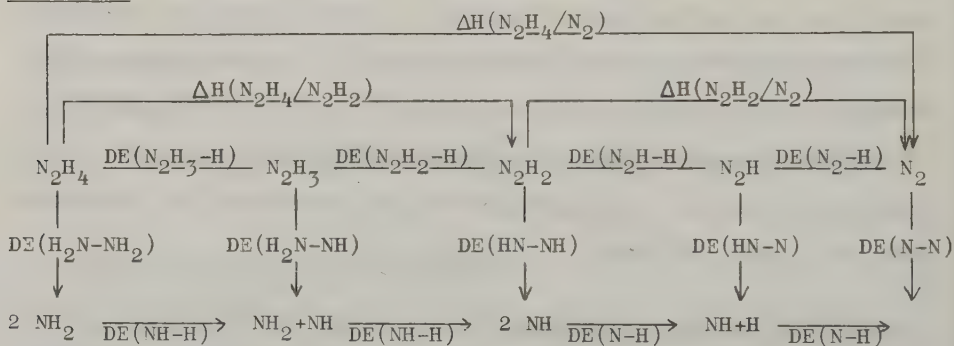
3.1.3 Massenspektrometrische Untersuchungen II:

über Bildungswärmen und Bindungsdissoziationsenergien
des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

a. Allgemeines

Die im Zusammenhang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2 interessierenden energetischen Daten sind in der folgenden Übersicht zusammengefaßt:

Schema 4:



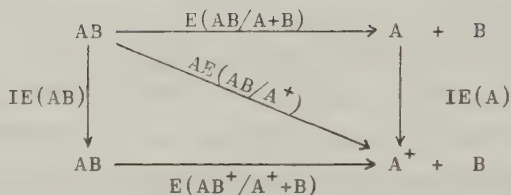
Es sind dies im einzelnen die Reaktionsenthalpien für den Übergang von Hydrazin in N_2H_2 , von Hydrazin in Stickstoff bzw. von N_2H_2 in Stickstoff sowie N-H-bzw. N-N-Dissoziationsenergien der Stickstoffwasserstoff-Moleküle und -Radikale N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2 , N_2H und N_2 . Zweifelsfrei bekannt sind bisher folgende Werte:

	kcal/mol	eV/Molekül	Lit.
$\Delta H(N_2H_4/N_2)$	-22,7	0,99	167)
$DE(N_2H_3-H)$	76	3,30	95)
$DE(E_2N-NH_2)$	60	2,60	168)
$DE(N-N)$	225	9,78	166)

Für die übrigen Werte läßt sich folgendes abschätzen: N_2H_2 ist eine endothermere Verbindung als N_2H_4 ($\Delta H(N_2H_2)_{N_2} < -23$ kcal/mol, da sonst wohl keine Disproportionierung möglich wäre. Damit wird aber die Bildung von N_2H_2 aus N_2H_4 endotherm. Die NH-Dissoziationsenergie für N_2H_4 dürfte kleiner als die NH-Dissoziationsenergie von N_2H_2 sein, da Wasserstoff im ersten Falle mit sp^3 -, im zweiten Falle mit sp^2 -Hybridorbitalen des Stickstoffs verbunden ist (vgl. den entsprechenden Gang der CH-Dissoziationsenergien: $DE(C_2H_5-H) = 98$ kcal/mol¹⁶⁹); $DE(C_2H_3-H) = 108$ kcal/mol¹⁶⁹); $DE(C_2H-H) = 125$ kcal/mol¹⁷⁰). Andererseits sollten die NH-Dissoziationsenergien der Radikale N_2H_3 bzw. N_2H - ähnlich wie bei vielen anderen Radikalen - kleiner sein als die NH-Dissoziationsenergien der um ein Wasserstoffatom reicheren Moleküle N_2H_4 bzw. N_2H_2 . Schließlich ist zu erwarten, daß die NN-Dissoziationsenergien in der Reihe N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2 , N_2H , N_2 zunehmen und zwar stärker beim Übergang von Radikalen zu Molekülen als von Molekülen zu Radikalen. Dabei dürfte die Dissoziationsenergie der NN-Doppelbindung etwa doppelt so hoch wie die der NN-Einfachbindung sein, da man in der Stickstoffchemie Gleichgewichte des Typs $-N=N- + H-N\langle \rightleftharpoons H-\underset{|}{N}-\underset{|}{N}-N\langle$ ($\pi_{NN} \rightleftharpoons \sigma_{NN}$) beobachtet.

Die Bestimmung von Reaktionsenergien (z.B. der Reaktion $AB \rightarrow A+B$) kann auf verschiedenem Wege, u.a. auch massenspektrometrisch über die Bestimmung des Ionisierungspotentials und der Auftrittsenergie eines Reaktionsprodukts (Molekül oder Radikal, z.B. A) gemäß Schema 5 erfolgen:

Schema 5:

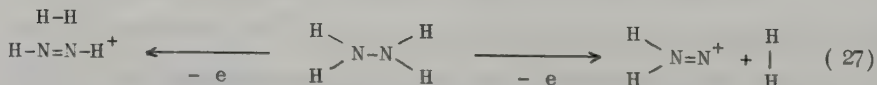


Die Energie (Reaktionsenthalpie, Dissoziationsenergie) für den Übergang $\text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B}$ ergibt sich hiermit zu:

$$E (= DE, \Delta H) = AE(\text{AB}/\text{A}^+) - \text{IE}(\text{A})$$

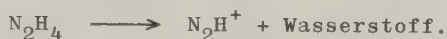
(Entsprechendes gilt für die Energie des Übergangs $\text{AB}^+ \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}$). Gemäß dem Schema wurde beispielsweise die NH-Dissoziationsenergie des Hydrazins erstmals bestimmt $DE(\text{N}_2\text{H}_3-\text{H}) = 11,18 \text{ eV} - 7,88 \text{ eV} = 3,30 \text{ eV}^{95}$).

Schwierigkeiten hat man bei der massenspektrometrischen Bestimmung von Energiewerten dann, wenn das für die Bestimmung von IE benötigte Produktmolekül (A) nicht ohne weiteres zugänglich ist (z.B. N_2H) oder wenn zur Bildung der für die Bestimmung von AE benötigten Produktmoleküle (A^+ , B) mehr als eine chemische Bindung gespalten werden muß. So kann beispielsweise Hydrazin unter Abspaltung molekularer Wasserstoffs sowohl in Diimin als auch in Isodiimin-ationen übergehen:



Nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie sollte indes nur der zum Isodiimin führende Weg ohne nennenswerte Aktivierungsenergie möglich sein. Es ist dann aus der erhaltenen AE schwer abzuschätzen, ob sich energieärmeres Diimin unter Überwindung einer

zusätzlichen Energiebarriere oder energiereicheres Isodiimin ohne zusätzlichen Energieverbrauch gebildet hat. Darüber hinaus könnte Hydrazin natürlich auch unter Abspaltung von atomarem Wasserstoff in N_2H_2 übergehen. Da metastabile Peaks im allgemeinen bei Stickstoffwasserstoffen nicht aufgefunden wurden, ist eine direkte Aussage über die Art des gebildeten Wasserstoffs unmöglich. Noch komplizierter und deshalb weniger aussagekräftig sind Vorgänge wie etwa



b. Experimentelles

Folgende Ionisierungs- und Auftrittsenergien wurden bestimmt (für Einzelheiten vgl. im experimentellen Teil S. 224 ff):

Tabelle 6: Ionisierungs- und Auftrittspotentiale der Molekül- und Bruchstückionen verschiedener Stickstoffwasserstoffe (massenspektrometrisch mittels der RPP-Methode erhalten, adiabatische Werte)

m/e	Ion	Herkunfts- molekül	Auftrittspotential ^{a)} eV
43	HN_3^+	$\leftarrow \text{HN}_3$	$10,33 \pm 0,05$
42	N_3^+	$\leftarrow \text{HN}_3$	$13,4 \pm 0,2$
32	N_2H_4^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$8,93 \pm 0,05$
31	N_2H_3^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$10,86 \pm 0,05$
30	N_2H_2^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_2$	$9,80 \pm 0,05$ (LiTH, NaTH, KTH, RbTH) ^{b)}
30	N_2H_2^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_2$	$9,52 \pm 0,05$ (CsTH, RbTH, N_2H_4 -Radiolyse) ^{b)}
30	N_2H_2^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$9,72 \pm 0,05$ (abs. Hydrazin) ^{b)}
			$11,9 \pm 0,1$ (Hydrazinhydrat) ^{b)}
29	N_2H^+	$\leftarrow \text{HN}_3$	$13,84 \pm 0,15$
	N_2H^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$14,72 \pm 0,1$
	N_2H^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_2$	$11,33 \pm 0,05$ (LiTH, NaTH, KTH) ^{b)}
			$10,77 \pm 0,05$ (CsTH, N_2H_4 -Radiolyse) ^{b)}
28	N_2^+	$\leftarrow \text{N}_2$	$15,65 \pm 0,05$
	N_2^+	$\leftarrow \text{HN}_3$	$15,67 \pm 0,1$ o)
	N_2^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_4$	$15,71 \pm 0,1$ o)
	N_2^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_2$	$15,65 \pm 0,1$ o) (LiTH)
	N_2^+	$\leftarrow \text{N}_2\text{H}_2$	$13,7 \pm 0,1$ (CsTH)
17	NH_3^+	$\leftarrow \text{NH}_3$	$10,15 \pm 0,05$
16	NH_2^+	$\leftarrow \text{NH}_3$	$15,86 \pm 0,05$
15	NH^+	$\leftarrow \text{HN}_3$	$14,35 \pm 0,2$
	NH^+	$\leftarrow \text{NH}_3$	$15,68 \pm 0,1$
14	N^+	$\leftarrow \text{HN}_3$	$19,6 \pm 0,3$

Bem.: a) Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen

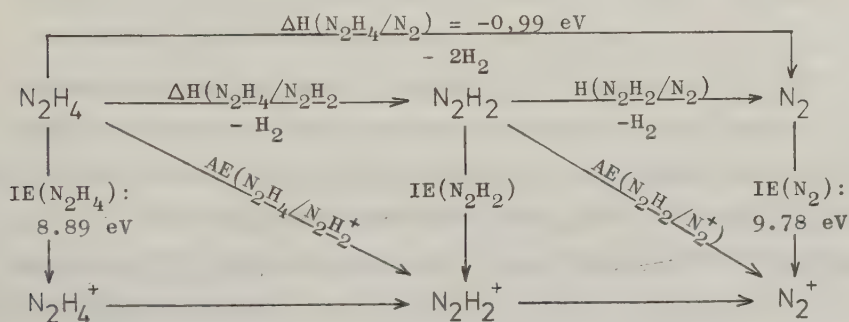
b) Einzelheiten vgl. Kap. 3.1

c) offenbar das Auftrittspotential von "normalem" N_2 , der möglicherweise in exothermer Reaktion entsteht

c. Bildungsenthalpie des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

Die Bildungsenthalpie von N_2H_2 läßt sich gemäß folgendem

Schema 6:



indirekt unter Berücksichtigung der N_2H_4 -Bildungsenthalpie aus der Auftrettsenergie $AE(N_2H_4/N_2H_2^+)$ und der Ionisierungsenergie $IE(N_2H_2)$ [①] bzw. direkt aus der Auftrettsenergie $AE(N_2H_2/N_2^+)$ und der Ionisierungsenergie $IE(N_2)$ [②] bestimmen.

① Auftrettspotential des N_2H_2 -Fragmentations aus N_2H_4 : Wie festgestellt wurde, hängt $AE(N_2H_4/N_2H_2^+)$ von den Versuchsbedingungen ab. Vermißt man reines absolutes Hydrazin, so findet man einen Wert von $9,72 \pm 0,05 \text{ eV}$, benutzt man hingegen Hydrazinhydrat, erhält man in Übereinstimmung mit Diebeler⁷⁷⁾ einen Wert von $11,90 \pm 0,1 \text{ eV}$. Diese Befunde legen den Verdacht nahe, daß wasserfreies Hydrazin an den Metallflächen der heißen Ionenquelle in N_2H_2 und H_2 katalytisch zerfällt (vgl. dazu die Beobachtungen Willhofts⁸³⁾) und daß die Katalyse durch Wasser gestört wird. Im ersteren Fall würde dann letztlich das Ionisierungspotential von N_2H_2 vermessen. Entsprechendes fanden Willis, Lossing und Back, die über inkonstante, im Laufe der Messung fallende Auftrettsenergien berichten (höchster gemessener Wert: $10,5 \text{ eV}$ ¹³⁶⁾). Die Auto-

ren erklären dieses Verhalten mit einem raschen Konzentrationsaufbau von N_2H_2 , gebildet an den Metallflächen der Ionenquelle.

Hydrazin kann formal unter Abspaltung von molekularem oder atomarem Wasserstoff in Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 verschiedener Struktur übergehen (27). Die Abspaltung von atomarem Wasserstoff bedarf einer zusätzlichen Energie von 4,51 eV. Selbst der höchste gemessene Wert von 11,9 eV schließt aber, wie sich leicht berechnen läßt, die Abspaltung von atomarem Wasserstoff aus. (Diebeler⁷⁷) gibt zwei Auftrittsenergien $AE(N_2H_4/N_2H_2^+)$ an, nämlich 11,9 für $N_2H_4 \rightarrow N_2H_2^+ + H_2$ und 16.6 eV für $N_2H_4 \rightarrow N_2H_2^+ + 2H$. Über die Art der entstehenden Ionen $N_2H_2^+$ sind demgegenüber keine eindeutigen Aussagen möglich.

Da sowohl die Auftrittsenergien $AE(N_2H_4 \rightarrow N_2H_2^+ + H_2)$ als auch die Art des aus N_2H_4 entstehenden N_2H_2 -Isomeren unbekannt ist, eignet sich Methode ① weniger zur Berechnung der Bildungsenthalpie von N_2H_2 . Legt man der Berechnung den höchsten von Willis, Lossing und Back¹³⁶) bestimmten Wert $AE(N_2H_4/N_2H_2^+) = 10,5$ zugrunde und nimmt man an, daß Isodiazene entstehen würde ($IE = 9,52$ eV, so berechnet man:

	eV/mol	kcal/mol
$\Delta H(N_2H_4/H_2NN)$	+0,98	+22,5
$\Delta H(N_2H_4/HNNH)$	+0,42	+ 9,7
$\Delta H(HNNH/N_2)$	+0,41	-32,4

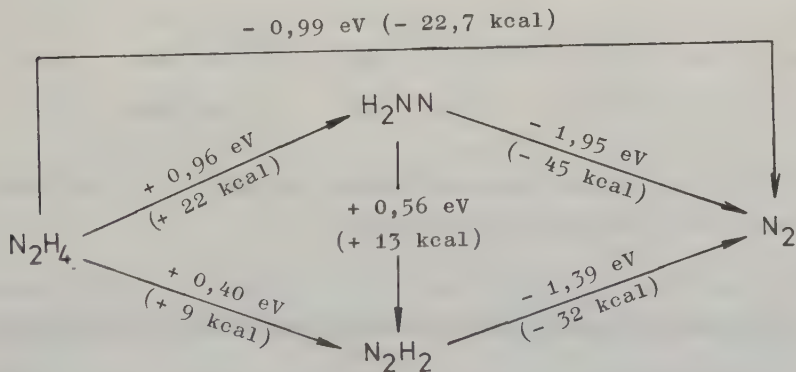
② Direkte Bestimmung über $AE(N_2H_2/N_2^+)$: Mit dem im Thermolysegas von Csth in hoher Konzentration enthaltenen energiereicheren N_2H_2 ließ sich zum Unterschied vom energieärmeren N_2H_2 die Auftrittsenergie $AE(N_2H_2/N_2^+)$ bestimmen (nach den Regeln der Orbitalsymmetrienerhaltung kann nur H_2NN zwanglos in N_2 und H_2 zerfallen, nicht $HNNH$). Unter Berücksichtigung dieses Wertes ($13,7 \pm 0,1$ eV) und

der bekannten Ionisierungsenergie von Stickstoff (15,65 eV) erhält man

	eV/Molekül	kcal/mol
$\Delta H(\text{H}_2\text{NN}/\text{N}_2^+)$	-1,95	-44,9
$\Delta H(\text{HNNH}/\text{N}_2^+)$	-1,39	-32,0

in erstaunlich guter Übereinstimmung mit den unter ① abgeschätzten Werten. (Die von Willis, Lossing und Back gemessene Auftrittsenergie $\text{AE}(\text{N}_2\text{H}_2/\text{N}_2^+) = 14,00 \pm 0,05$ eV für Diazen dürfte eher die - wie N_2 bei dem gleichen $m/e = 28$ liegende-Ionisierungsenergie von CO ($\text{IE}(\text{CO}) = 14,01$ eV¹⁶⁴) darstellen). Somit erhält man folgendes Bild:

Schema 7:

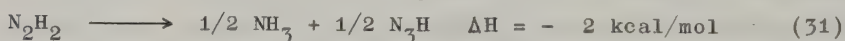
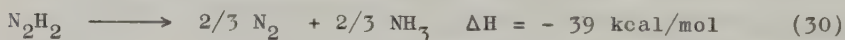
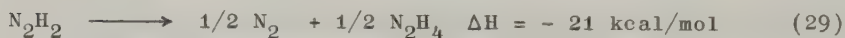
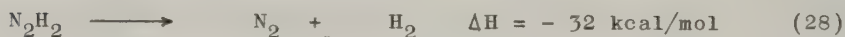


Unter den Stickstoffwasserstoffen NH_3 , N_2H_4 , N_2H_2 , N_3H ist N_2H_2 hiernach erwartungsgemäß endothermer als Hydrazin:

gasförmig:	NH_3	N_2H_4	HNNH	H_2NN	N_3H
ΔH_f (kcal/mol)	-11,0 ¹⁶⁵	22,7 ¹⁶⁷	32	45	70,3 ¹⁶⁶
ΔH_f (eV/Molekül)	-0,48	0,99	1,39	1,95	3,06

Der Übergang $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ ist mit +9 kcal schwach endotherm und kann, da er mit einer Entropiezunahme verbunden ist, ähnlich wie der der Reaktion $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$ ($\Delta H = +7$ kcal/mol) bei Raumtemperatur unter geeigneter Katalyse freiwillig verlaufen (mit $\Delta S \approx 40$ cal/mol·Grad erhält man $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 9000 - 300 \cdot 40 = -3000$ cal/mol).

Ähnlich wie der Zerfall von N_2H_2 in Stickstoff und Wasserstoff ist auch die Disproportionierung in Stickstoff und Hydrazin oder Stickstoff und Ammoniak sowie der Übergang in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure exotherm, wie sich aus der obigen Bildungsenthalpie in einfacher Weise berechnet:



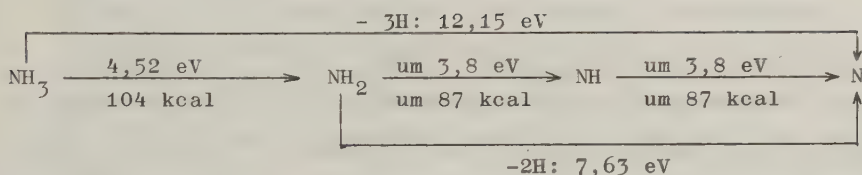
Für das um 13 kcal/mol energiereichere N_2H_2 -Isomere erhöht sich die Reaktionsenthalpie entsprechend.

d. NH- und NN-Dissoziationsenergien der Stickstoffwasserstoffe
 N_2H_n ($n = 0 - 4$)

Von den NH- und NN-Dissoziationsenergien der Teilchen N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2 , N_2H und N_2 sind - wie erwähnt - $\text{DE}(\text{N}_2\text{H}_3\text{-H})$, $\text{DE}(\text{H}_2\text{N-NH}_2)$ und $\text{DE}(\text{N-N})$ bekannt. Für die Bestimmung der verbleibenden Dissoziationsenergien gemäß dem in diesem Kapitel, Punkt a. wiedergegebenen Schema ist die Kenntnis der NH-Dissoziationsenergien der Stickstoffwasserstoffe NH_n ($n = 1 - 3$) Voraussetzung. Besonders wahrscheinliche Werte für das Ammoniaksystem sind in folgendem

Schema zusammengestellt:

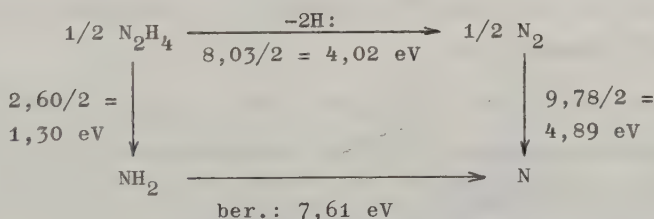
Schema 8:



Zweifelsfrei sind dabei die Energiewerte für die Reaktionen

$\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N} + 3\text{H}$ mit 12,15 eV (ber. aus $\Delta H_f(\text{NH}_3) = -0,48 \text{ eV}$, $\text{DE}(\text{H}_2) = 4,52 \text{ eV}$, $\text{DE}(\text{N}_2) = 9,78 \text{ eV}$), $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ mit 4,52 eV¹⁶⁶) und hieraus folgend $\text{NH}_2 \longrightarrow \text{N} + 2\text{H}$ mit 7,63 eV. Für die Richtigkeit letzteren Energiewertes spricht, daß er sich darüber hinaus aus folgendem Schema ergibt:

Schema 9:



Weniger sicher als $\text{DE}(\text{NH}_2\text{-H})$ sind die Dissoziationsenergien $\text{DE}(\text{NH-H})$ und $\text{DE}(\text{N-H})$ bekannt. Offenbar sind sie von vergleichbarer Größenordnung, d.h. $7,6/2 = 3,8 \text{ eV}^a$)

- a) Die Situation bezgl. $\text{DE}(\text{HN-H})$ und $\text{DE}(\text{N-H})$ ist etwas verworren: Für $\text{DE}(\text{HN-H})$ werden angegeben 4,13 eV¹⁷²), 3,8 eV¹⁷³) und Werte zwischen 3,4 und 3,2 eV^{49,174,175}), für $\text{DE}(\text{N-H})$ findet man 4,13 eV¹⁷²), 3,9 eV¹⁷⁶) und 3,82 eV¹⁷⁷). Unter Verwendung einer aus UV-Fluoreszenzmessungen abgeleiteten Enthalpie von $3,9 \pm 0,1 \text{ eV}$ für die Reaktion $\text{NH}_3 \longrightarrow \Sigma^-(\text{NH}) + \text{H}_2$ ¹⁷⁸) erhält man nach Einsetzen in das Ammoniakschema für $\text{DE}(\text{HN-H})$, $3,89 \pm 0,1$ und für $\text{DE}(\text{N-H})$ $3,74 \pm 0,1 \text{ eV}$, was in Anbetracht der Toleranzen den gewählten Mittelwert von 3,8 rechtfertigt. Theoretische Berechnungen stützen ebenfalls für beide Dissoziationsenergien 3,8 eV¹⁷⁶). Eigene Bemühungen, durch Messung des Auftretspotentials $\text{AE}(\text{NH}_2/\text{NH}^+)$ mittels $\text{IE}(\text{NH})$ die gewünschte Reaktionsenthalpie zu errechnen, führten wegen der sehr geringen Intensität von NH^+ nur zu ungenauen Ergebnissen.

Eine weitere Voraussetzung zur Berechnung der NH- bzw. NN-Dissoziationsenergien gemäß Schema 10 ist die Kenntnis der Ionisierungsenergien der Radikale N_2H_3 und N_2H . Während N_2H_3 leicht zugänglich ist, die Bestimmung von $IE(N_2H_3)$ demnach keine Schwierigkeiten bereitet (gef.: $7,88 \pm 0,1$ ^{2,95}); eigene Messung $7,85 \pm 0,1$ eV) läßt sich das bezüglich Stickstoff und H offenbar instabile Radikal N_2H nicht darstellen. Ein neuerer, durch ab initio-Kalkulation von Baird¹⁷¹⁾ errechneter Enthalpiewert für die Reaktion



beträgt $H = -9$ kcal/mol ($0,4$ eV/Molekül).

Das sich damit ergebende Gesamtbild ist im Schema 10 auf Seite 86 dargestellt.

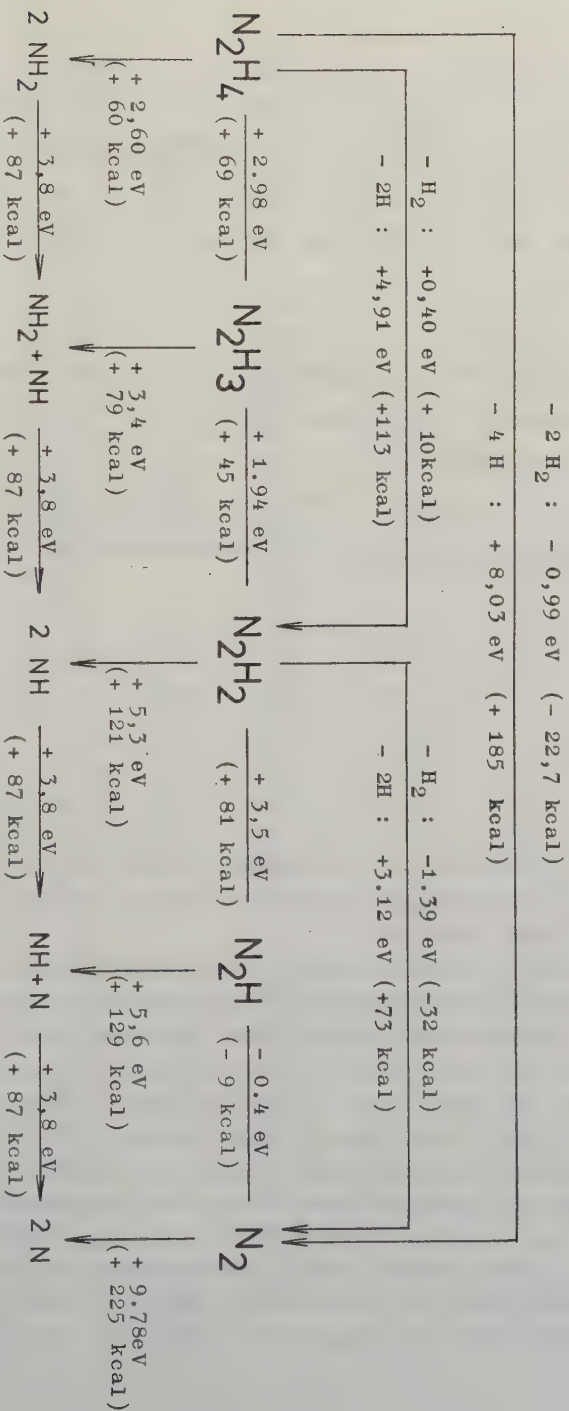
Wie man dem Schema 10 entnimmt, entsprechen die erhaltenen Dissoziationsenergien in etwa den Erwartungen, (vgl. oben):

$$DE(N_2H_3-H) < DE(N_2H-H);$$

$$DE(N_2H_3-H) > DE(N_2H_2-H); \quad DE(N_2H-H) > DE(N_2-H);$$

$$DE(H_2N-NH_2) < DE(H_2N-NH) < DE(HN-NH) < DE(HN-N) < DE(N-N);$$

$$DE(HN-NH) \approx 2 \times DE(H_2N-NH_2).$$



Schema 10: Reaktionsenthalpien und Dissoziationsenergien der Stickstoffwasserstoffe



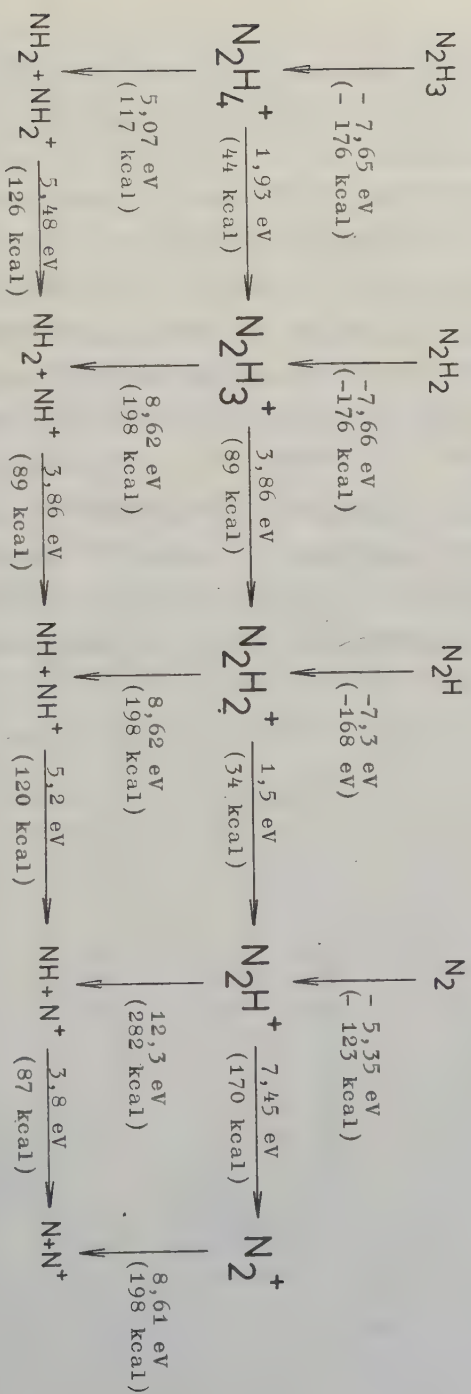
Ein entsprechendes Schema leitet sich für die NH- und NN-Dissoziationsenergien der $N_2H_n^+$ -Kationen mit $IE(N_2H_4) = 8,93$ eV, $IE(N_2H_3) = 7,88$ eV, $IE(N_2H_2) = 9,80$ eV, $IE(N_2H) = 7,8$ eV^{b)}, $IE(N_2) = 15,65$ eV, $IE(NH_2) = 11,4$ eV, $IE(NH) = 13,1$ eV, $IE(N) = 14,48$ eV direkt aus obigem Schema ab (vgl.S.88).

Man erkennt, daß der Gang der NH-Dissoziationsenergien der $N_2H_n^+$ -Kationen ein entgegengesetztes Verhalten zeigt wie der Gang der NH-Dissoziationsenergien der Moleküle N_2H_n ($n = 0 - 4$). Die NN-Dissoziationsenergie steigt in der Reihe $N_2H_4^+$, $N_2H_3^+$, $N_2H_2^+$, N_2H^+ um dann wieder nach N_2^+ abzunehmen (N_2H^+ als Protonenaddukt von N_2 mit intakter NN-Dreifachbindung; in N_2^+ demgegenüber nur 2,5-fach-Bindung).

b) ber. aus $HNNH \xrightarrow{+3,5 \text{ eV}} N_2H + H$ und $HNNH \xrightarrow{+11,33 \text{ eV}} N_2H^+ + H$.

Eine Bestimmung von $IE(N_2H)$ wäre für die Enthalpieberechnung $N_2H \rightarrow N_2 + H$ sehr erwünscht.

N_2H^+ ist auch Fragmentation von HN_3 . Indes ergeben Rechnungen mit daraus gewonnenen AE Widersprüche. Gerade aus HN_3 ließe sich auf noch relativ unkomplizierte Weise unter Benutzung der $AE(HN_3/N^+)$ die Enthalpie der Reaktion $HN_3 \rightarrow HN_2 + N$ berechnen und daraus mittels der $AE(HN_3/HN_2^+)$ die $IE(N_2H)$ gewinnen. Der so erhaltene Wert von 8,7 eV ist jedoch zu hoch. Die Ursache für die unbefriedigenden Ergebnisse sind experimenteller und prinzipieller Art. Gerade die für die Rechnung benötigten AE der Bruchstücke HN_2^+ und besonders N^+ aus HN_3 sind infolge ihrer geringen Intensität nur sehr schwierig exakt meßbar. Zudem entstehen sie offenbar in angeregtem Zustand, was ihre Korrelation unmöglich macht, solange über Art und Größe der Anregung nichts ermittelt werden kann.



Schema 11: Dissoziationsenergien der protonierten Stickstoffwasserstoffe $N_2H_n^+$ ($n = 0 - 4$)

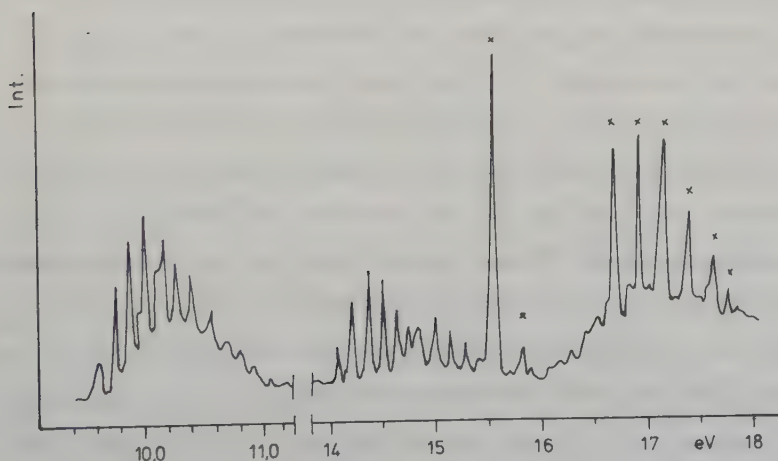
Vergleicht man die NN-Dissoziationsenergie für Moleküle N_2H_n ($n = 3 - 0$) und ihre protonierte Form N_2H_{n+1} ($n = 3 - 0$), so zeigt sich eine Bindungsverstärkung, die im Falle von N_2H_3 , N_2H_2 , N_2H und N_2 einem Zuwachs von 38, 77, 70 und 57 kcal/mol entspricht (für N_2H_4 sollte entsprechendes gelten). Der Effekt läßt sich deuten über eine Minderung der Abstoßung der freien Elektronenpaare nach Protonierung. Demnach ist die Bindungsverstärkung im Falle von N_2H_3 besonders klein, weil die NH_2 und NH -Gruppe auf "Lücke" stehen, im Falle von N_2H_2 besonders groß, weil die NH -Gruppen auf "Deckung" stehen.

Das Schema 11 enthält darüber hinaus die über die Ionisierungspotentiale $IE(N_2H_n)$ sowie $IE(H) = 13,60 \text{ eV}^{166)}$ leicht zugänglichen Protonierungsenergien für N_2H_n . Die Werte spiegeln die Abnahme der Lewis-Basizität in der Reihe $N_2H_3 \approx N_2H_2 > N_2H \gg N_2$ bezüglich Protonen, wider.

3.2 Photoelektronenspektrometrische Untersuchungen des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

N_2H_2 , dargestellt durch Radiolyse von Hydrazin nach Foner und Hudson²⁾ sowie durch Thermolyse von Natrium-tosylhydrazid nach unserer Vorschrift⁷³⁾ haben Frost und Mitarbeiter¹⁰⁶⁾ PE-spektroskopisch (HeI) untersucht. Während sie das Thermolysegas aus NaTH direkt vermessen konnten, wurde der störend hohe Ammoniakanteil des Radiolysegas durch Zusatz einer geeigneten Menge gasförmigen Chlorwasserstoffs erniedrigt. In der Abb. 6 ist das von Frost und Mitarbeitern erhaltene Photoelektronenspektrum von N_2H_2 , gewonnen nach unserer Thermolysemethode wiedergegeben (ein vergleichbares Spektrum erhielt man durch eigene Messungen in Zusammenarbeit mit J.Kroner und D.Noelle). Das Spektrum von N_2H_2 , gewonnen durch Hydrazinradiolyse ist in den vom Diimin herührenden Teilen identisch mit dem aus der Abb. 6.

Abb.6: PE-Spektrum von N_2H_2 , thermolytisch aus NaTH gewonnen



Man erkennt vier Banden mit teilweise sehr deutlicher Schwingungsfeinstruktur (die gesternten Banden stammen von N_2 ; andere Verunreinigungen treten erwartungsgemäß nicht auf). Zur Auswertung des Spektrums vgl. Tab. 7.

Tabelle 7: Zum Photoelektronenspektrum von N_2H_2 aus NaTH

Orbitale (vgl. Kap. 1.2)	Ionisationspotential [eV]		Schwingungsfeinstruktur		
	adiab.	vert. ($\nu' = X$)	Zahl von	$\Delta\nu^a$ [cm ⁻¹]	Typ ($N_2H_2^+$)
n_+	9,52	10,02 ($\nu' = 3$)	> 12	1180 (1020)	δ_{sNNH}
π	14,10	14,39 ($\nu' = 2$)	> 8	1110 (1110)	ν_{NN}
n_-	14,71	15,03 ($\nu' = 2$)	?	1165 (960)	δ_{sNNH}
σ	16,19	16,9 ($\nu' = 6$)	?	940	ν_{NN}

Bem.: a) Mittelwerte; Werte in Klammern beziehen sich auf N_2D_2

Die getroffene Zuordnung der Orbitalreihenfolge steht im Einklang mit allen theoretischen Berechnungen (vgl. 1.2.1), den Ergebnissen der Untersuchungen an anderen Azoverbindungen¹⁹⁷⁾ und der Schwingungsfeinstruktur. Die Deutung der Schwingungsfeinstruktur wird dabei durch das PE-Spektrum nach Verbindungsdeuterierung gestützt. So ist insbesondere die Lage des π -Orbitals zwischen den beiden n -Orbitalen dadurch gesichert, daß die Entfernung eines Elektrons aus dem π -Orbital mit einer Anregung der NN-Valenzschwingung verbunden sein muß. Daß die Feinstruktur der π -Bande auf eine NN-Schwingung zurückgeht, folgt zweifelsfrei aus dem übereinstimmenden Abstand ihrer Schwingungsbanden im Falle von N_2H_2 bzw. N_2D_2 . Allerdings bedarf die Zuordnung der anderen Schwingungen im Ion und ihre Korrelation mit den Schwingungen des Moleküls noch einer weiteren Überprüfung, da z.B. in der ersten Bande offenbar zwei sich

überlagernde Schwingungen beobachtbar sind, wobei die Natur der zweiten unklar bleibt (möglicherweise die N_2H_2 -Torsion, vgl. den nämlichen Effekt bei Ethylen¹⁸⁹). Orbitalsequenz und die bemerkenswert hohe Aufspaltung der beiden n-Niveaus (5,01 eV) sprechen nach Ansicht der Autoren für trans- N_2H_2 .

Die Beobachtung von Frost, daß die PE-Spektren von N_2H_2 dargestellt einerseits durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydrazid, andererseits durch mikrowellenenergetische Hydrazinzersetzung, identisch sind, steht scheinbar im Widerspruch zu den in Kap. 3.1 beschriebenen eigenen Befunden, wonach in beiden Verfahren energieunterschiedliche Formen von N_2H_2 gebildet werden. Indes fand man bei einer eingehenden Überprüfung des Sachverhalts, daß sich bei Zudosieren von HCl-Gas zwecks Entfernung von NH_3 aus dem Radiolysegas das dort ursprünglich vorhandene energiereichere Isomere in das energieärmere umwandelt (vgl. Kap. 4.6).

3.3 Ultraviolett-spektroskopische Untersuchungen der Stickstoffwasserstoffe N_2H_2

3.3.1 Bisherige Untersuchungen

Alle bekannt gewordenen Untersuchungen wurden an N_2H_2 , dargestellt durch Hydrazinradiolyse, durchgeführt, wobei man davon ausging, daß trans-Diimin vorliege.

Die Ursache der gelben Farbe von Diimin sieht erstmals Trombetti¹⁶¹⁾ im langwelligen Fuß einer schwachen, breiten Absorption bei ca. 350 nm, gemessen an gasförmigem N_2H_2 . Diese Absorption wurde von Back et al.^{97,180)}, die im UV-Spektrum von gasförmigem N_2H_2 eine ausgeprägte, feinstrukturierte (Zentrum 350nm) UV-Bande fanden, bestätigt. Back et al. sprechen auch erstmals von einer unstrukturierten Absorption bei 400 nm¹⁰⁹⁾, herrührend von einer als Lösung von gelbem N_2H_2 in flüssigem Ammoniak angesehenen Schmelze des Radiolysegaskondensats bei $-50^{\circ}C$.

Die Extinktion der gefundenen Absorptionen ist - wie für einen verbotenen $n - \pi^*$ -Übergang⁵¹⁾ erwartet - klein und beträgt nach jüngsten Ergebnissen maximal $4^{103)}$. Die ähnliche Größenordnung des Extinktionskoeffizienten von trans-Azomethan ($4,7^{181)}$) diente als Stütze für die angenommene trans-Konfiguration von N_2H_2 .

Noch umstritten sind die Folgerungen Trombettis¹⁶¹⁾ über die elektronische Struktur von N_2H_2 im Grundzustand: Er schloß aus der Intensitätsverteilung der Rotationsbanden im Vakuum-UV-Spektrum von N_2H_2 auf einen Triplett-Grundzustand von N_2H_2 . Neuerdings vertreten die gleichen Autoren die Ansicht, der Grundzustand von N_2H_2 sei ein Singulett, und führen die Vorstellung zurück auf das Fehlen von Paramagnetismus in festen N_2H_2 -Proben, auf das Fehlen einer Triplett-Singulett-Absorption sowie auf die auf ein Singulett weisende Analy-

se der Rotationsfeinstruktur der (NH)- und (ND)-Schwingungen im IR-Spektrum von gasförmigem $\text{N}_2\text{H}_2^{162)}$ (vgl. hierzu auch Back und Willis⁹⁷⁾). Die Schwingungsfeinstrukturen in den UV-Spektren von N_2H_2 -Gas werden nach allgemeiner Ansicht auf die symmetrische Deformation $\delta'_s(\text{NH})$ und auf die NN-Streckschwingung zurückgeführt.

3.3.2 Eigene Untersuchungen

Reines, festes N_2H_2 , wie es sich aus den Thermolysegasen der Alkalimetall-tosylhydrazide MTH ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) an kalten Flächen bei 77 K abscheiden läßt, ist gelb (vgl. Farbfoto auf dem Vorsatzblatt). Dementsprechend findet man im UV-Spektrum von fe-

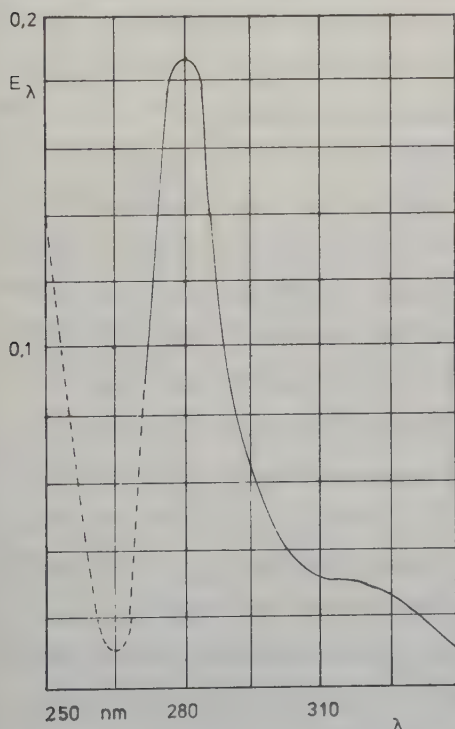


Abb. 7a: UV-Spektrum von N_2H_2
aus CsTH, kondensiert bei 15 K

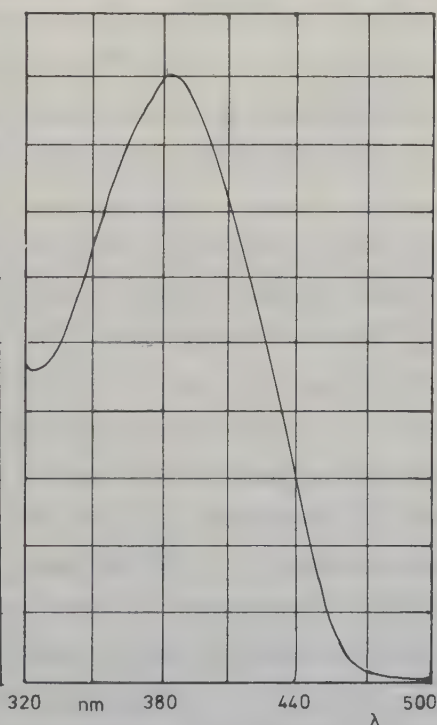


Abb. 7b: UV-Spektrum von N_2H_2
aus LiTH, kondensiert bei 77 K

stem N_2H_2 (vgl. Abb. 7b, Meßtemperatur 20 K) als langwelligste Absorption $\lambda_{\text{max.}} = 386 \pm 0,5 \text{ nm}$ (25900 cm^{-1}) in guter Übereinstimmung mit Vorhersagen^{29,33,36,40,44,50}.

Der Extinktionskoeffizient kann natürlich nur abgeschätzt werden; er liegt sicher unter 10.

Demgegenüber ist das aus Cäsium-tosylhydrazid freigesetzte und direkt auf 15 K kalte Quarzplatten kondensierte N_2H_2 nicht gelb, sondern farblos ($\lambda_{\text{max.}} \approx 280 \text{ nm}$, 38500 cm^{-1} , $\epsilon = ?$), ebenfalls in Übereinstimmung mit Prognosen^{44,40}) (vgl. Abb. 7a).

Das bei der Kondensation der Radiolysegase von Hydrazin bei 77 K entstehende ebenfalls gelbe Reaktionsprodukt aus N_2H_2 und NH_3 (vgl. Kap. 4.5) absorbiert etwas langwelliger als reines N_2H_2 aus LiTH, NaTH oder KTH; die bathochrome Bandenverschiebung von 386 nm auf 395 nm (25300 cm^{-1}) spricht (ebenso wie infrarotspektroskopische (vgl. 4.5) und chemische Befunde (vgl. 4.1)) für Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung zwischen N_2H_2 und NH_3 .

Der große Unterschied in den UV-Absorptionen des aus LiTH, NaTH und KTH erzeugten N_2H_2 einerseits und des aus CsTH gewonnenen N_2H_2 andererseits (ca. 106 nm) kann nur mit dem Vorliegen von Konstitutionsisomeren erklärt werden, nicht mit Konfigurationsisomeren; denn die konfigurationsisomeren Azoverbindungen weisen nur eine geringe Differenz in der Lage ihrer langwelligsten Absorptionen auf (eine visuell erkennbare Farbveränderung wird nie gefunden). So wurden angegeben für trans-Azomethan $\lambda_{\text{max.}} = 350 \text{ nm}$, für cis-Azomethan $\lambda_{\text{max.}} = 352 \text{ nm}$ ¹⁸²) (jeweils in H_2O) bzw. für trans-Azoisopropan $\lambda_{\text{max.}} = 360 \text{ nm}$, für cis-Azoisopropan $\lambda_{\text{max.}} = 380 \text{ nm}$ ¹⁸³) (jeweils in Aliphaten). Darüber hinaus spricht die niedrige Lage der Absorption des aus CsTH erzeugten N_2H_2 für Isodiimin. Nur Isodiimin kann farblos sein. Entsprechend ist der mit Isodiimin isoelektronische Formaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ farblos und absorbiert bei $\lambda_{\text{max.}} = 305 \text{ nm}$ (33000 cm^{-1}) (in Isopentan bei -50°C)¹⁸⁴).

3.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2

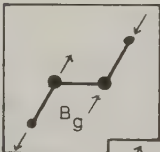
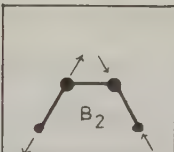
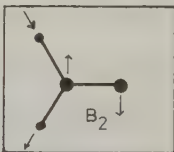
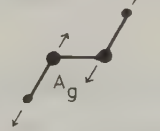
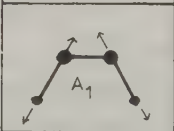
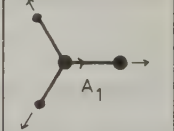
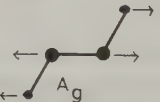
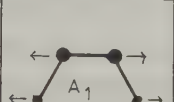
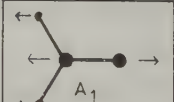
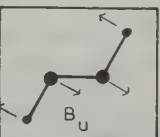
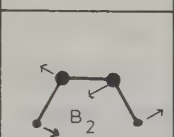
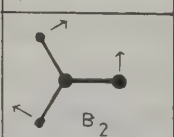
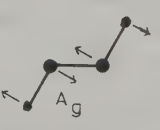
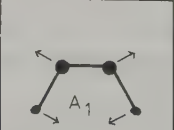
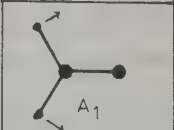
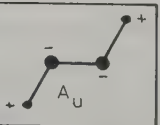
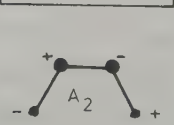
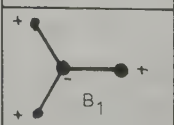
3.4.1 Allgemeines

Für das nichtlineare vieratomige Molekül N_2H_2 sind insgesamt $3 \cdot 4 - 6 = 6$ Grundschnvingungen zu erwarten. Von diesen sind je nach Molekülsymmetrie eine verschieden große Anzahl infrarot-aktiv: im Falle von trans-Diimin (Symmetrie C_{2h}) drei, von cis-Diimin (Symmetrie C_{2v}) fünf und im Falle der beiden Isodiimine (Symmetrie C_{2v} (Singulett) bzw. C_s (Triplett)) sechs Schwingungen (vgl. Tab. 8, S. 97).

Es sollte daher möglich sein, schon aus der Anzahl der IR-Absorptionen zumindest trans-Diimin von cis- und iso-Diimin zu unterscheiden, wobei in diesem Falle wegen des Alternativverbots (das Molekül hat ein Inversionszentrum) eine zusätzliche Ramanuntersuchung besonders informativ wäre.

In der Tabelle 8 sind zusätzlich Erwartungsbereiche für die N_2H_2 -Schwingungen wiedergegeben. Sie wurden abgeschätzt aus den Schwingungen für HN_3 (80 K)⁷⁹⁾, $R-N=N-H$ ¹⁸⁴⁾, Me_2N_2 ¹⁸⁵⁾, N_2F_2 ¹⁸⁶⁾ sowie aus Kraftkonstantenrechnungen an N_2H_2 ²⁶⁾.

Tabelle 8: Schwingungstypen, Erwartungsbereiche für die Schwingungsfrequenzen, Schwingungsform und -Name für trans-, cis- und iso-N₂H₂. IR-aktive Schwingungen sind eingerahmt.

typ	Schwingsungs- frequenz (erwartet) [cm ⁻¹]	Schwingungsform (z-Achse C ₂ , y-Achse i.E.)		
		trans-N ₂ H ₂	cis-N ₂ H ₂	iso-N ₂ H ₂
		C _{2h}	C _{2v}	C _{2v}
$\nu_{as}NH(\nu_4)$	$> 3090^a)$			
$\nu_sNH(\nu_1)$	< 3090			
$\nu_{NN}(\nu_2)$	1500-1600			
$\delta_{as}NH(\nu_5)$	$> 1180^a)$			
$\delta_sNH(\nu_3)$				
$\tau_{N_2H_2}(\nu_6)$	1350 b)			

a) $\nu(NH)$ bzw. $\delta(HN)$ in HN₃ (80 K)

b) mangels Vergleichsmöglichkeiten, ber.Wert²⁶⁾

3.4.2 Bisherige schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Informationen über die N_2H_2 -Struktur auf schwingungsspektroskopischem Wege zu erhalten. Einen Überblick gibt Tabelle 9, in der alle bisher gemessenen und N_2H_2 zugeschriebenen Frequenzen zusammengestellt sind.

Wie man der Tabelle entnimmt, wurden zur Erzeugung von N_2H_2 im wesentlichen drei Wege beschritten: Photolytische bzw. radiolytische Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure, radiolytische Zersetzung von Hydrazin und thermische Zersetzung von Natrium-tosylhydrazid.

Da man a priori nicht erwarten kann, auf verschiedenen Wegen dargestelltes N_2H_2 müsse auch die gleiche Struktur besitzen, sind die widersprüchlichen Ergebnisse der verschiedenen Autoren zunächst nicht verwunderlich. Im einzelnen ist jedoch zu den Messungen folgendes anzumerken: Die Untersuchungen von Dows, Pimentel und Whittle¹⁰²⁾ sowie Milligan und Jacox⁹²⁾, die HN_3 photolysierten oder radiolytisch zersetzten, haben nur mehr historisches Interesse; denn in heutiger Sicht muß -betrachtet man die durchgeführten Experimente - ein reales Vorliegen von N_2H_2 angezweifelt werden. Ernst zu nehmen sind dagegen die IR-Untersuchungen von Rosengren und Pimentel⁹³⁾ eines photolytisch aus HN_3 in einer Matrix bei tiefen Temperaturen erhaltenen Produkts. Die Autoren konnten nach Markierungen von HN_3 mit ^2H und ^{15}N über die dann zu beobachtenden Banden-Multipletts im Photolyseprodukt schlüssig zeigen, daß die aufgefundenen Absorptionen einem vieratomigen Molekül X_2Y_2 zuzuschreiben sind (vgl. dazu jedoch Kap. 4.2). Auch ist aufgrund der Erzeugungsart die Bildung eines Isomerengemisches - wie angenommen - durchaus wahrscheinlich. Wegen der Bandenzahl erscheint die Inter-

Tabelle 9: Bisherige schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Autoren, Jahr Lit.)	Dows, Pimentel Whittle, 1955 ¹⁰²⁾	Blau u. Hoch- heimer, 1964 ⁹⁹⁾	Milligan u. Jacox, 1969 ⁹²⁾	Rosengren u. Pimentel, 1964 ⁹³⁾	Trombetti 1968 ¹⁶¹⁾	Trombetti 1971 ¹¹⁶⁾
Darstellung- methode	HN ₃ + MWE	N ₂ H ₄ + MWE	HN ₃ + hν	HN ₃ + hν	N ₂ H ₄ + MWE	N ₂ H ₄ + MWE
Meßbeding., u. Meßmethode	fest IR	fest; gasf. IR	Matrix IR	Matrix IR	Gas IR	fest IR
Identifizie- rung von N ₂ H ₂	a) $\bar{e}$)	a)	$\bar{e}$)	b) c1) c2) d)	?	c1) d)
N ₂ H ₂ -Banden		cis: Gas:	trans	cis		
ν_{as}^{NH}		3205 ⁺		3074 ⁺		3095 (2291)
δ_{as}^{NH}		1495 ⁺				1404
τ		1406 ⁺		1286 (946)		(1032)
		1362 ⁺				1359 (999)
ν_s^{NH}		3095		3074 ⁺		
ν^{NN}		1495 ⁺				1552 [*] (1498) [*]
δ_s^{NH}		1406 ⁺		1481		1496 [*] (1167)
		1362 ⁺				2956 (2521) 2900 (2199)
Kombinationen						
Obertöne		1821, 2				
Nicht zugeord- nete Banden	3250 860	2898; 3190 1314 3050 1288 1294		1325 1290		
N ₂ H ₂ -Struktur	?	eben; cis od. cis und trans	?	trans+cis	trans	trans

Autoren, Jahr Lit.)	Bondybey und Nibler, 1973 ⁹⁸⁾	Carlotti, Johns, Trombetti, 1974 ¹⁶²⁾	Minkwitz 1975 ¹⁷⁹⁾
Darstellungs- methode	N_2H_4 + MWE	N_2H_4 + MWE	T NaH
Meßbeding. u. Meßmethode	Matrix; fest ^{f)}	Gas IR	Matrix, IR
Identifizie- rung von N_2H_2	a) b) c1) d)	?	c1) h)
N_2H_2 -Banden	N_2H_2 N_2HD N_2D_2	3120 (2315)	N_2H_2 N_2HD N_2D_2 N_2H_2
ν_{as}^{NH}	3131 2311 2321		3137 2308 2303 3125
δ_{as}^{NH}	1286 1058 946		1286 1135 972 1322 1127 947 1355 1288
τ		1350-(985- 1250 910)	972 679? 679? 1060
ν_s^{NH}	3128 3124 2320		3043
ν^{NN}	1529 1536 1539		1481
δ_s^{NH}	1583 1481 1215		1057
Kombinationen	fest: f)		
Obertöne			
Nicht zugeord- nete Banden			
N_2H_2 -Struktur	trans trans trans	trans	trans

Bem.: a) Thermolyse oder Diffusion; b) Photolyse; c1) Isotopenmarkierung: Deuterierung;

c2) Isotopenmarkierung: ^{15}N ; d) Analogien; e) direkter Beweis, daß N_2H_2 anwesend war oder ist, fehlt; f) Die Spektren der Feststoffkondensate bei 12 K entsprechen denen von Trombetti 1971 und Blau und Hochheimer; g) Konzentrationsabhängig im Auftreten; +) mehrere Möglichkeiten offen gelassen; *) berechnete oder geschätzte Frequenzen.

pretation des IR-Spektrums eines Hydrazinradiolyseproduktkondensats von Blau und Hochheimer⁹⁹⁾ als cis-Diimin (oder als cis/trans-Diimin-Gemisch) eher gerechtfertigt, als die Ansicht Trombettis¹¹⁶⁾, es liege im Produktkondensat nur trans-Diimin vor. Sowohl aufgrund eigener Untersuchungen (vgl. Kap. 4.5 und 4.1), als auch Untersuchungen von Bondybey und Nibler⁹⁸⁾ handelt es sich jedoch weder bei dem von Blau und Hochheimer noch bei dem von Trombetti vermessenen Kondensat der Hydrazinradiolyseprodukte um " N_2H_2 , verdünnt mit NH_3 ". Daher können auch aus diesen Feststoffgemischspektren keinesfalls bestimmte N_2H_2 -Absorptionen entnommen werden. Dies wäre wohl nur dann erlaubt, wenn man das Radiolysegas in einer Matrix schwingungsspektroskopisch untersucht. Letztes scheint - zumindest teilweise - Bondybey und Nibler⁹⁸⁾ gelungen zu sein, die aufgrund des Thermolyseverhaltens ihres Produkts die in der Tabelle 9 angegebenen Frequenzen matrixisoliertem trans-Diimin zuordnen. Weswegen sie aber weitere drei IR-Banden (1321 sst, 1142 st, 1089 schw, Sch.), die ebenfalls bei Erwärmung auf 35 K verschwinden, nicht in ihre Überlegungen einbeziehen, ist unklar.

Wegen der von Bondybey und Nibler erwähnten, durch eigene Untersuchungen bestätigten starken Bindungsbeziehung zwischen N_2H_2 und Ammoniak (sowie anderen Stickstoffwasserstoffen) sind Strukturaussagen nicht widerspruchsfrei möglich, wenn N_2H_2 /Stickstoffwasserstoff-Mischungen vorliegen. Infolgedessen erschien eine Arbeit von Minkwitz¹⁷⁹⁾, der N_2H_2 nach unserem Verfahren⁷³⁾ durch Thermolyse von Natrium-tosylhydrazid darstellte und dieses in einer Matrix bei tiefer Temperatur infrarotspektroskopisch untersuchte, wertvoll. Seine Ergebnisse sind indes enttäuschend. Neben zwei Absorptionen bei 3137 cm^{-1} und 972 cm^{-1} , die der NH-Valenzschwingung und der Mo-

lekültorsion von trans-Diimin zugeordnet werden, finden sich zwei intensive Banden bei 1322 und 1288 cm^{-1} , zu denen bei höherer Konzentration zwei weitere Banden kommen. Die Argumentation, eine dieser Hauptbanden sei durch Aggregation verursacht, spricht dafür, daß die Konzentrationsverhältnisse in der Matrix nicht optimal waren. Ein von dem gleichen Autor veröffentlichtes Feststoffspektrum von N_2H_2 , dargestellt aus N_2H_4 und bei 5 K aufkonzentriert, weist als Verunreinigung Hydrazin auf, so daß die Vermutung naheliegt, unsere veröffentlichten Synthesevorschriften seien nicht streng befolgt worden.

Die publizierten IR-Spektren von gasförmigem N_2H_2 , gewonnen durch Radiolyse von Hydrazin, sind sehr komplex (Überlagerung vieler Banden verschiedener Substanz mit Feinstruktur) und infolge der geringen Intensität der Absorptionen nicht widerspruchsfrei deutbar. Nach Angabe der Autoren^{99,161,162}) sind die gefundenen Ergebnisse bezüglich der geometrischen Struktur mit einer trans-Konfiguration des vorliegenden N_2H_2 vereinbar.

3.4.3 Eigene Untersuchungen

Wegen der Thermolabilität von N_2H_2 , dargestellt aus CsTH (vgl. Kap. 4.1), konnte von diesem N_2H_2 bisher noch kein eindeutiges Festkörperspektrum erhalten werden. N_2H_2 , dargestellt aus LiTH , NaTH und KTH , ließ sich demgegenüber IR-spektroskopisch gut untersuchen.

a. Infrarotspektrum von N_2H_2 aus Lithium-, Natrium- und Kalium-tosylhydrazid

Für eine infrarotspektroskopische Untersuchung von N_2H_2 wurde das Thermolysegas von LiTH zur Entfernung von Hydrazin zunächst durch eine 1,60 m lange, auf -78°C gekühlte Schlange geleitet und dann das im Thermolysegas verbleibende N_2H_2 auf eine auf 77 K gekühlte KBr-Platte kondensiert (alle Operationen unter Ausschluß von sichtbarem Licht; für Einzelheiten vgl. Seite 246). Das vom Kondensat erhaltene IR-Spektrum zeigt die Abb.8.

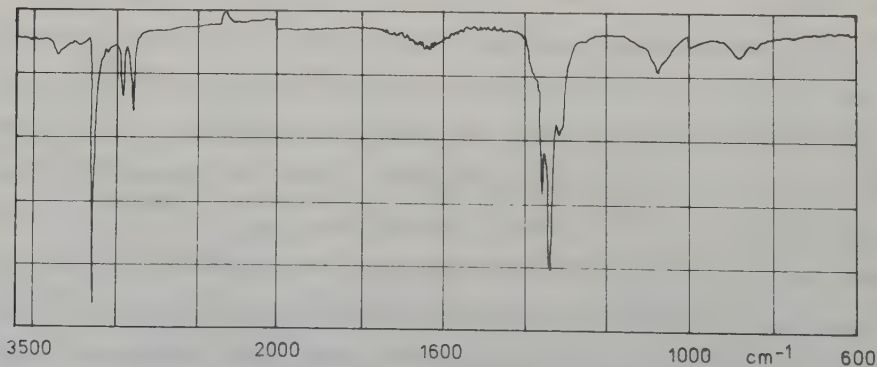


Abb.8: IR-Spektrum von N_2H_2 aus LiTH (bei 77 K kondensiert; Hydrazinrückhalteschlange 1,60 m bei -78°C)

Es ist erwartungsgemäß recht bandenarm und unterscheidet sich damit von den bisher von N_2H_2 veröffentlichten Spektren auffallend. Das Spektrum weist zwei intensive Banden bei 3109 cm^{-1} und 1333 cm^{-1} auf (letztere Bande mit zwei Nebenbanden bei 1351 und $1310/\text{cm}$), die aufgrund ihrer Lage einer NH-Valenz und NH-Deformationsschwingung zuzuordnen sind. Darüber hinaus erscheinen schwache Banden bei 2935 und $2870/\text{cm}$, die aufgrund ihrer Lage nur Kombinations- bzw. Obertöne (z.B. $\nu(\text{NN}) + \delta_{\text{as}}(\text{NH}) = 2935/\text{cm}$; $\delta_{\text{s}}(\text{NH}) + \delta_{\text{as}}(\text{NH}) = 2870/\text{cm}$) sein können oder auf Wasserstoffbrücken zurückgehen. Im letzteren Falle dürften sie nicht frequenz- und intensitätsstabil bezüglich Konzentrations- und Zusammensetzungsänderungen des Kondensats sein. Tatsächlich ändern sich Bandenlage und -Intensität in Abhängigkeit der Kondensatzusammensetzung^{a)}. Ferner erkennt man auf Hydrazinspuren zurückgehende Absorptionen bei 3330 , 3200 , 1635 , 1072 und $880/\text{cm}$ (Zuordnung nach Vergleich mit dem IR-Spektrum eines unter vergleichbaren Bedingungen erzeugten N_2H_4 -Kondensats; vgl. Abb.9 und Anmerkung^{b)}). Auf Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak zurückgehende Banden fehlen (vgl. Abb.50, S.284)^{c)}.

a) Messungen liegen vor an N_2H_2/NH_3 -, N_2H_2/N_2H_4 - und N_2H_2/NH_3 -Gemischen. In hochgeordneten Stickstoffwasserstoffgemischen mit ausgeprägter Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung (z.B. die N_2H_2/NH_3 -Gemische aus den Hydrazinradiolysegasen) werden sie zu sehr intensiven Banden vgl. Kap. 4.5).

b) In Stickstoffwasserstoff-Mischkondensaten werden NH-Banden wegen NHN-Wasserstoffbrückenbildung häufig verbreitert.

c) Die (übliche) Registrierung eines IR-Spektrums in Absorption läßt kleine Banden stark hervortreten. Die wahren Bandenintensitäten lassen sich nur einem Extinktionsspektrum entnehmen.

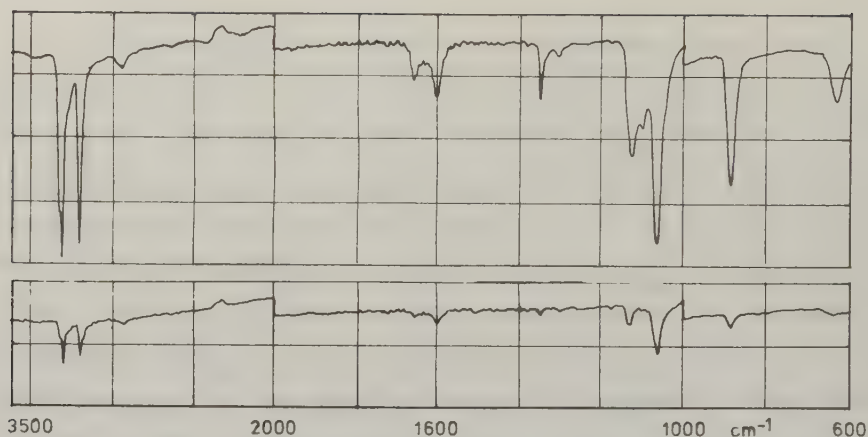


Abb.9: IR-Spektren von abs. Hydrazin in zwei verschiedenen Konzentrationen; Kondensationstemperatur 77 K

Die "negativen Banden" stammen von H_2O -Gas ($3900\text{--}3600/\text{cm}$, $1900\text{--}1400/\text{cm}$) und von CO_2 -Gas ($2330/\text{cm}$) im Vergleichsstrahl. Sie gehen auf die evakuierte Kuvette im Strahlengang zurück, die zur Folge hat, daß der Referenzweg länger ist. Dadurch erkennt man als Einstrahlspektrum die absorbierenden Bestandteile der Luft.

Die Armut des Spektrums an intensiven, auf N_2H_2 zurückgehenden Banden, insbesondere das Fehlen einer $\delta_{\text{s}}(\text{NH})$ - und $\nu(\text{NN})$ -Bande könnte gemäß Tab. 8 für das Vorliegen von trans-Diimin mit $\nu_{\text{as}}(\text{NH}) = 3109 \text{ cm}^{-1}$ und $\delta_{\text{as}}(\text{NH}) = 1333 \text{ cm}^{-1}$ sprechen. Die im Falle von trans-Diimin noch zu erwartende IR-aktive N_2H_2 -Torsionsschwingung, deren Lage - wie diskutiert - umstritten ist, würde dann durch eine der Banden bei 1351 und $1310/\text{cm}$ repräsentiert.

Ein dem festen N_2H_2 , dargestellt durch Thermolyse von LiTH, entsprechendes IR-Spektrum erhält man von festem N_2H_2 , dargestellt durch Thermolyse von NaTH bzw. KTH (vgl. Abb.8, 10, 11).

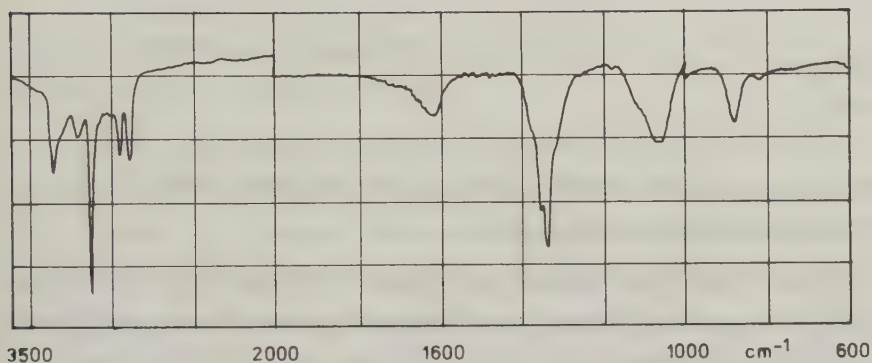


Abb.10: IR-Spektrum von N_2H_2 aus NaTH (Kondensationstemperatur 77 K; Hydrazinrückhalteschlange -78°C , 1,60 m lang)

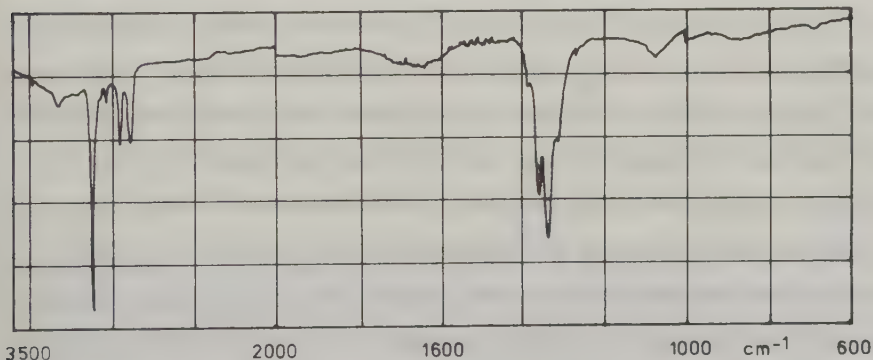


Abb.11: IR-Spektrum von N_2H_2 aus KTH (Kondensationstemperatur 77 K; Hydrazinrückhalteschlange -78°C , 1,60 m lang)

Demnach "entlassen" LiTH, NaTH und KTH offensichtlich das gleiche N_2H_2 . Selbst neben dem nicht unbeträchtlichen Hydrazinanteil im IR-Spektrum aus NaTH (Abb.10) bleibt übrigens die charakteristische Bandenstruktur im NH-Deformationsbereich^{a)}, deren Herkunft unter-

a) Das IR-Spektrum aus NaTH war eines der ersten, die angefertigt wurden. Es dokumentiert, wie groß die Schwierigkeiten waren, ein zersetzungsproduktfreies IR-Spektrum von N_2H_2 zu erhalten, obwohl zu diesem Zeitpunkt die prinzipielle Verfahrensweise zur N_2H_2 -Reinigung und -Kondensation schon erkannt war.

suchenswert erschien. Über die Ergebnisse berichtet der folgende Abschnitt b.

b. Infrarotspektroskopische Hinweise auf konfigurationsisomere Stickstoffwasserstoffe N_2H_2

Aufgrund ihrer Lage können die Banden im IR-Spektrum bei 1351, 1333 und 1310/cm (vgl. Abb. 8) nur von NNH-Deformationen, möglicherweise noch HNNH-Torsionen stammen. Ihre Herkunft ließe sich u.a. mit dem Vorliegen von cis- statt trans-Diimin, von cis/trans-Diimingenischen bzw. von wasserstoffverbrücktem trans-/trans-Diimin erklären. Gegen das Vorliegen von ausschließlich cis-Diimin spricht das Fehlen der in diesem Falle IR-aktiven $\gamma_s(NH)$ - und $\nu(NN)$ -Bande sowie das Zuviel einer Deformationsbande (vgl. Tab. 8). Eher wäre das IR-Spektrum mit dem Vorliegen eines Gemisches von wenig cis- neben viel trans-Diimin vereinbar. Das Fehlen von $\nu_s(NH)$ - und $\nu(NN)$ -Banden für cis- N_2H_2 könnte dann mit geringer Bandenintensität und Probenmenge erklärt werden, und für die Zuordnung der Bandengruppe 1330/cm ergäbe sich: 1351/cm und 1310/cm: δ_s - und $\delta_{as}(NH)$ von cis-Diimin; 1333/cm: $\delta_{as}(NH)$ von trans-Diimin. Zwar ergeben sich aus massenspektrometrisch ermittelten Ionisierungs- und Aufttrittsenergien keine Anhaltspunkte für das Vorliegen von cis/trans- N_2H_2 -Gemischen, doch sollten sich gemäß dem in Kap. 1.2 und 3.1 Besprochenen konfigurationsisomere Diimine nicht wesentlich in ihrem Ionisierungsverhalten unterscheiden.

Auch mit Wasserstoff-verbrücktem trans-Diimin wäre das gefundene IR-Spektrum von N_2H_2 vereinbar, und die Banden bei 1351 und 1310/cm müßten dann ähnlich wie die Banden bei 2935 und 2870/cm N----H-N-Schwingungen (hier: Deformationen, dort: Valenzschwingungen) zugeordnet werden. Sie sollten dann auch ähnlich wie diese

bezüglich Lage und Intensität von Änderungen der Art und Konzentration fremder Stickstoffwasserstoffe im Kondensat abhängig sein, was aber nicht beobachtet wird.

Zur Klärung insbesondere der Herkunft der Banden um 1330 cm^{-1} wurden eingehende Untersuchungen durchgeführt. Wie vorweggenommen sei, sprechen die Untersuchungsergebnisse mehr dafür, daß die IR-Spektren in Abb.8, 10 und 11 auf cis/trans-Diimingemische zurückgehen, und zwar sind die Versuche mit der Vorstellung vereinbar, daß LiTH, NaTH und KTH zunächst bevorzugt cis-Diimin entlassen, welches sich dann an gekühlten Flächen in trans-Diimin isomerisieren kann. Damit werden aber die von N_2H_2 -Kondensation erhaltenen IR-Spektren abhängig von der Länge, der zur Abtrennung von N_2H_4 benutzten, zwischen N_2H_2 -Quelle und KBr-Fenster eingebauten Kühlschlange. Auch die Temperatur sowohl der Kühlschlange als auch des KBr-Fensters müssen dann natürlich eine Rolle spielen. Dies sei nun im einzelnen demonstriert.

Variation der Länge der Kühlschlange: In den Abb.12-15 sind IR-Spektren von N_2H_2 , dargestellt aus KTH und aufkondensiert auf eine KBr-Platte bei 77 K, wiedergegeben.

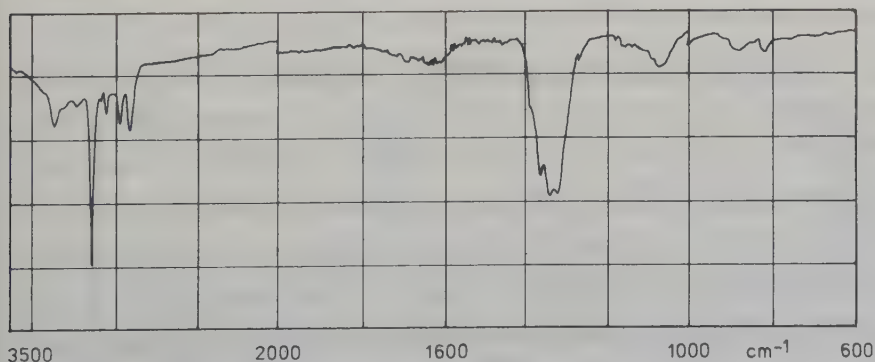


Abb.12: IR-Spektrum von N_2H_2 aus KTH (Kondensationstemperatur 77 K, Kühlschlangenlänge 0 m)

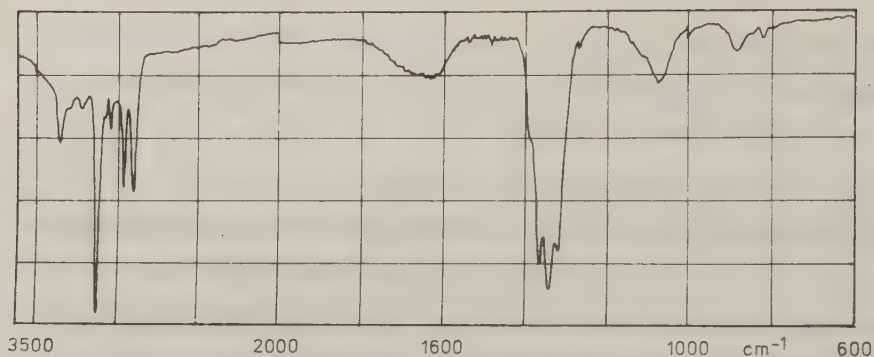


Abb.13: IR-Spektrum von N_2H_2 aus KTH (Kondensationstemperatur 77 K, Kühlschlangenlänge 0,2 m)

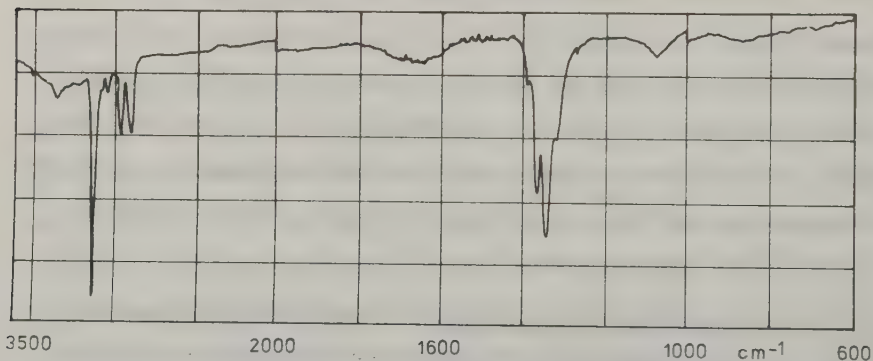


Abb.14: IR-Spektrum von N_2H_2 aus KTH (Kondensationstemperatur 77 K, Kühlschlangenlänge 1,60 m)

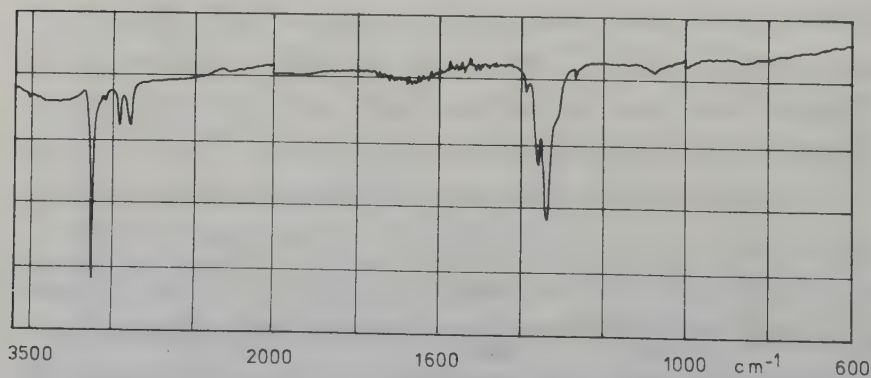


Abb.15: IR-Spektrum von N_2H_2 aus KTH (Kondensationstemperatur 77 K, Kühlschlangenlänge 10 m)

N_2H_2 wurde dabei vor dem Aufkondensieren durch ein auf $-78^\circ C$ gekühltes Glasrohr von 0 m (Abb.12), 0,2 m (Abb.13), 1,60 m (Abb.14) und 10 m (Abb.15) Länge geleitet. Wie erwartet nehmen dabei die auf Hydrazin zurückgehenden Banden mit steigender Rohrlänge ab. Im Falle einer 10 m-Kühlschlange sind bis auf eine Andeutung der intensivsten N_2H_4 -Bande bei 1074/cm keine von Hydrazin verursachten Banden mehr sichtbar. Das auf N_2H_2 zurückgehende IR-Spektrum läßt folgendes erkennen: Im NH-Valenzschwingungsbereich verschiebt sich bei abnehmender Rohrlänge - und wie bei zunehmender cis-Diimin-Konzentration erwartet - die intensive Bande von 3109 bis 3116 cm^{-1} und die Intensität einer schwachen, bei 3025 cm^{-1} liegenden Bande ($\nu_s(NH)?$) wird größer. Im Deformationsbereich schwächt sich die Bande bei 1333/cm zugunsten der Banden bei 1351 und 1310/cm ab. Die zwei sehr flachen Absorptionen zwischen 3600 und 3200 und 1750 und 1550/cm stammen von Spuren festen Wassers; die Banden bei 1274 und 1383/cm beruhen auf Verunreinigungen der KBr-Fenster.

Das im Falle einer 10 m-Glasschlange erhaltene, besonders banden- und nebenproduktarme IR-Spektrum von festem Diimin stammt offenbar von fast isomerenreinem trans-Diimin. Die winzige Bande bei 3025/cm geht möglicherweise auf eine Spur cis-Diimin zurück; vielleicht würde sie zusammen mit der Schulter bei 1310/cm nach Leiten des Thermolysegases durch eine 100 m lange, auf $-78^\circ C$ gekühlte Schlange verschwinden. Entsprechendes gilt womöglich für die Absorption bei 1353/cm. Allerdings hat es den Anschein, als würde diese Absorption bei der Verlängerung der Kühlschlange nicht in dem Maße wie die Absorption bei 1310/cm verschwinden, so daß möglicherweise zwei Banden im Bereich 1353/cm liegen. Eine könnte dann die Torsion von trans- N_2H_2 , die andere die symmetrische NH-Deformations-

schwingung von cis-N₂H₂ sein.

In Anbetracht der sehr großen experimentellen Schwierigkeiten bei Arbeiten mit langen Kühlschlangen (durch N₂H₂-Zersetzung bedingter Druckabfall innerhalb der Schlange führt bei naturgemäß reduzierter Pumpenausleistung zu erhöhter N₂H₂-Zersetzung) dürfte der Einsatz von Kühlschlangen mit Längen über 10 m nicht möglich sein. Für eine noch wirkungsvollere cis/trans-Isomerisierung müßte deshalb ein geeigneterer Katalysator gefunden werden, als es auf -78°C gekühltes Duranglas darstellt.

Variation der Temperatur des KBr-Fensters: In den Abb. 16 - 20 sind IR-Spektren von N₂H₂, dargestellt aus KTH (welches nur wenig N₂H₄ produziert, vgl. S. 52), wiedergegeben. N₂H₂ wurde dabei direkt auf das KBr-Fenster kondensiert, das Temperaturen von 15 K (Abb.16), 57 K (Abb.17), 67 K (Abb.18), 77 K (Abb.19) und 87 K (Abb.20) hatte.

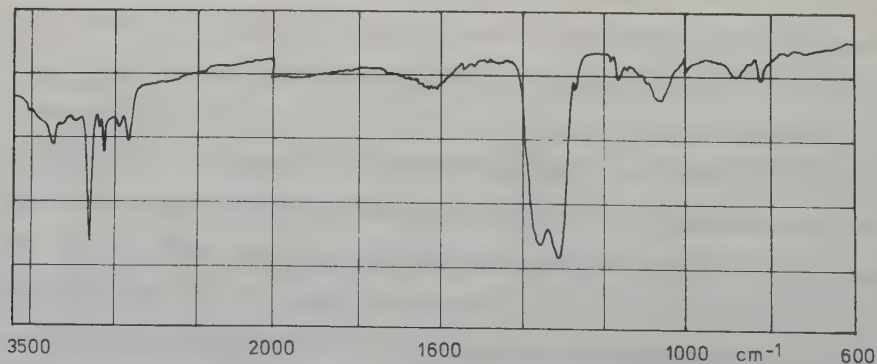


Abb.16: IR-Spektrum von N₂H₂ aus KTH, direkt kondensiert, Kondensationstemperatur 15 K

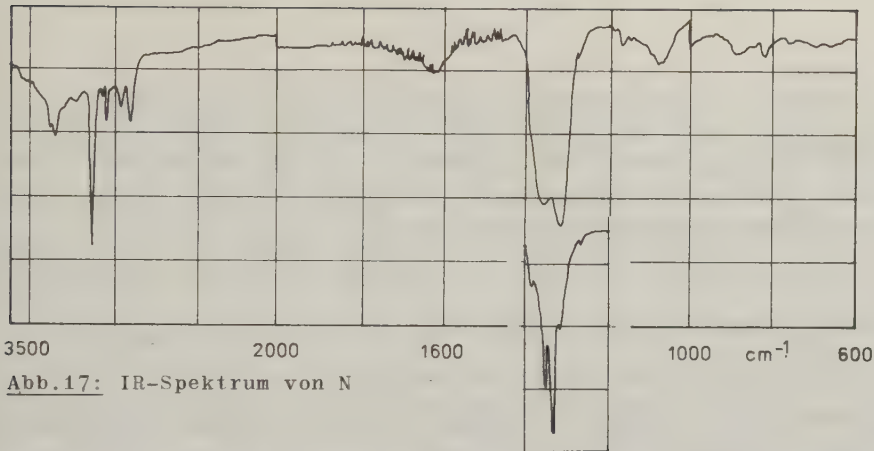


Abb.17: IR-Spektrum von N

Abb.17: IR-Spektrum von N₂H₂ aus KTH, direkt und unter Zwischenschalten einer -78⁰C Kühlschlange (kleines Bild) kondensiert; Fenstertemperatur jeweils 57 K

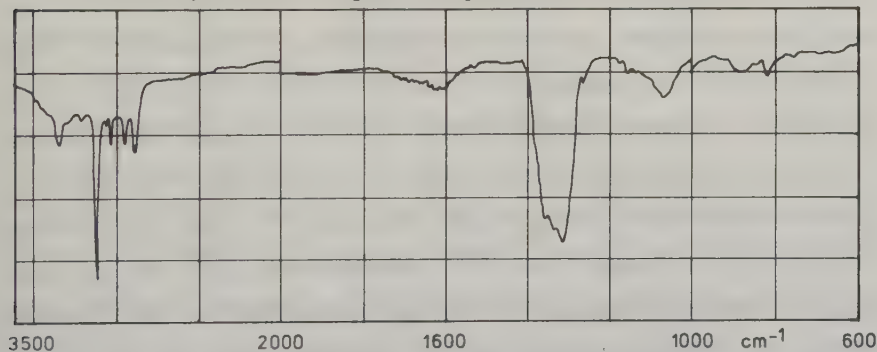


Abb.18: .IR-Spektrum von N₂H₂ aus KTH, direkt kondens. bei 67 K

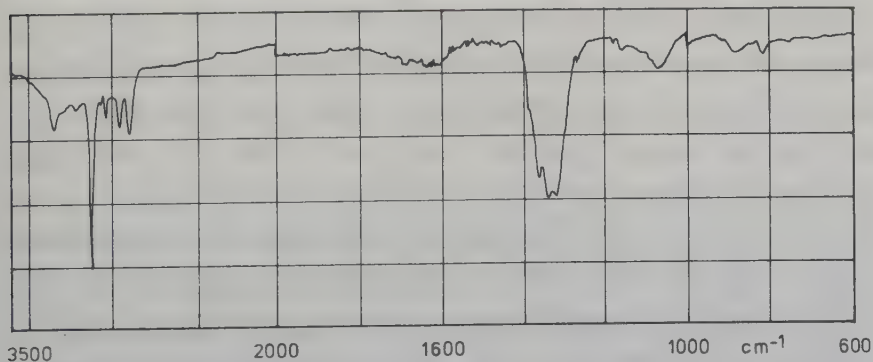


Abb.19: IR-Spektrum von N₂H₂ aus KTH, direkt kondens. bei 77 K

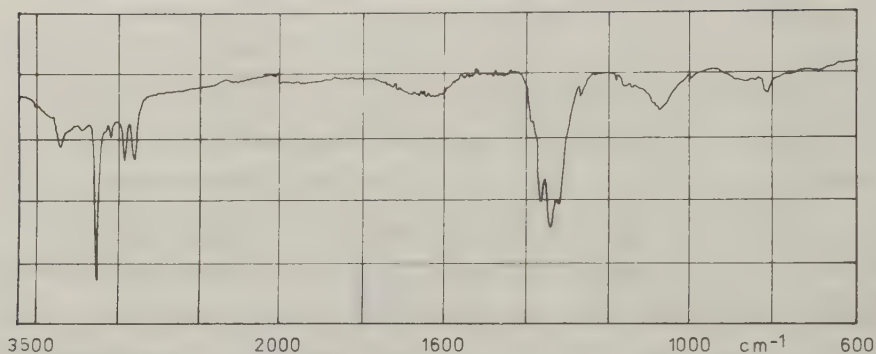


Abb.20: IR-Spektrum von N_2H_2 aus KTH, direkt kondens. bei 87 K

Im NH-Valenzschwingungsbereich verschiebt sich bei abnehmender KBr-Fenstertemperatur - wie bei zunehmender cis- N_2H_2 -Konzentration erwartet - die intensive Bande von 3109/cm bis 3116/cm (+ 7 cm^{-1}), die sehr schwache Bande bei 3025 wird intensiviert. Im NH-Deformationsbereich nimmt die Intensität der Bande bei 1333/cm zugunsten der Absorptionen bei 1351 und 1310/cm ab. Im Falle des auf 15 K gekühlten Fensters fehlt sie völlig; an ihrer Stelle erscheinen ihre ehemaligen Begleiter nunmehr bei 1347 und 1304/cm als Hauptbanden (die weiteren Banden gehen auf den etwas höheren Hydrazingehalt zurück).

Das Spektrum der Abb.16 kann nur erhalten werden, wenn die Hydrazinrückhalteschlange fehlt, und wenn zusätzlich das Thermolyse-gas sehr rasch an sehr tiefgeköhlten Flächen ($T < 60$ K) abgeschieden wird. Man erkennt, daß die charakteristische, bei einer N_2H_2 -Kondensationstemperatur von 15 K bis 57 K fehlende N_2H_2 -Bande bei 1333/cm sich bei einer Kondensationstemperatur von 67 K erstmals andeutet (Abb.18) und bei einer Kondensationstemperatur von 77 K bereits wieder eine dominierende Bande im NH-Deformationsbereich darstellt (Abb.19). Bei einer Kondensationstemperatur von 87 K

(bei dieser Temperatur läßt sich N_2H_2 gerade noch ohne Zersetzung abscheiden) findet man ein IR-Spektrum (Abb.20), das dem IR-Spektrum von N_2H_2 nach Passieren des Thermolysegases durch eine 1,60 m lange, auf $-78^{\circ}C$ gekühlte Schlange schon recht ähnlich ist (vgl. Abb.8).

Die Möglichkeit, daß bei unterschiedlicher Kondensationstemperatur die gefundenen Unterschiede im IR-Spektrum auf unterschiedliche Phasen des Kondensats zurückgehen (vgl. dazu die Untersuchungen an NH_3 von States und Morgan¹⁹⁰), ist weniger wahrscheinlich. Denn einerseits wirken Kühlschlangenlänge und KBr-Fenstertemperatur gegeneinander (eine lange Schlange sollte ja N_2H_2 bereits besonders gut vorkühlen), andererseits bewirkt eine vorgeschaltete $-78^{\circ}C$ -Kühlschlange, daß auch bei 57 K Kondensationstemperatur ein IR-Spektrum von N_2H_2 erhalten wird, das dem IR-Spektrum von N_2H_2 , welches direkt auf ein 77 K - KBr-Fenster kondensiert wurde, gleicht (vgl. Abb.17, Einschub). Damit ist gezeigt, daß die $-78^{\circ}C$ -Kühlschlange nicht nur Hydrazin zurückhält, sondern das ursprünglich aus KTH freigesetzte N_2H_2 verändert und zwar offenbar im Sinne einer cis/trans-Isomerisierung (Abnahme der Zahl der IR-Banden). In entsprechender Weise wirkt sich eine hohe Kondensationstemperatur für N_2H_2 aus, d.h. die Isomerisierung ist bei mitteltiefen Temperaturen optimal (bei hoher Temperatur aus thermodynamischen oder kinetischen, bei tiefer Temperatur aus kinetischen Gründen gehemmt).

Variation der Temperatur der Kühlschlange: Eine gleiche Wirkung müßte mit einer Erniedrigung der Kühlschlangentemperatur unter $-78^{\circ}C$ erreichbar sein. Dies ist jedoch wegen der dann rasch steigenden N_2H_2 -Zersetzung (vgl. Tab. 18, S.180) nicht realisierbar.

c. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an deuteriertem N_2H_2

Weitere Einblicke in die Strukturverhältnisse von N_2H_2 , dargestellt aus LiTH, NaTH und KTH, erhoffte man sich aus IR-Untersuchungen an deuteriertem N_2H_2 . Zur Darstellung wurde LiTH- d_2 verwendet (Darstellung von LiTH- d_2 , vgl. S.194). Die Thermolyse von LiTH- d_2 lieferte nach massenspektrometrischer Analyse ein Gemisch von 95 % N_2D_2 , 5 % N_2HD und 0,1 % N_2H_2 . Das von dem Gemisch nach Durchgang durch eine auf $-78^\circ C$ gekühlte, 1,60 m lange Kühlschlange und Kondensation auf einer auf 77 K gekühlten KBr-Platte erhaltene IR-Spektrum zeigt die Abb.21.

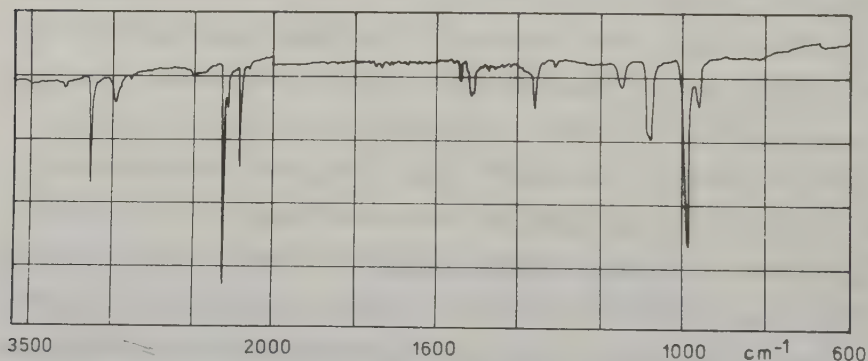


Abb.21: IR-Spektrum des Thermolysegaskondensats (77 K) aus LiTH- d_2 (1,60 m lange Kühlschlange, $-78^\circ C$)

Ersichtlich ist das Spektrum verglichen mit dem IR-Spektrum, Abb.8 von N_2H_2 erstaunlich bandenreich, auch wenn man berücksichtigt, daß N_2D_2 und N_2HD gleichzeitig vorliegen (N_2H_2 fehlt wie man am Ausbleiben der Bande bei $1333/cm$ erkennt, völlig). Die Banden sind indes bemerkenswert scharf, darüber hinaus fehlen Banden, die auf deuteriertes Hydrazin zurückgehen. Beide Beobachtungen sprechen

dafür, daß - wie erwartet - deuteriertes Diimin thermostabiler als nichtdeuteriertes ist (keine Bildung von N_2D_4 und Stickstoff und daß die Wasserstoffbrückenbildung weniger bevorzugt ist.

Offensichtlich ließ sich trotz sorgfältiger Deuterierung der gesamten Apparatur (vgl. S.240) ein Protonen/Deuteriumrücktausch nicht ganz vermeiden; denn der Anteil an HNND beträgt, wie er sich aus einem in Extinktion gemessenen Spektrum (Abb.22) anhand der intensiven Valenzschwingung bei 3111/cm und 2204/cm (HNND) sowie 2305/cm (N_2D_2) näherungsweise berechnet knapp 25 %.

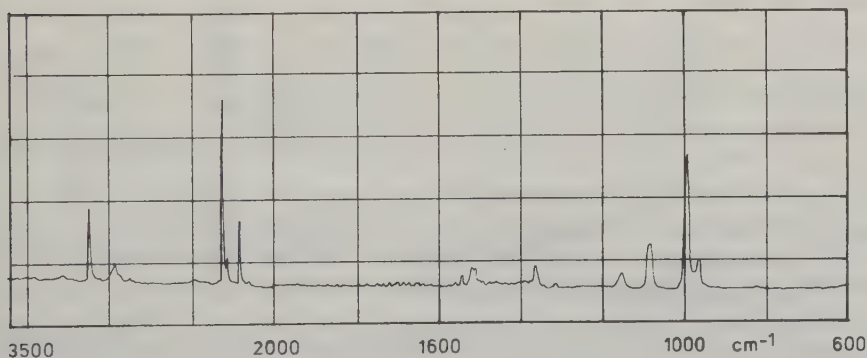


Abb.22: Extinctions-IR-Spektrum des Thermolysegaskondensats (77 K) aus LiTH-d₂ (1,60 m lange Kühlschlange, -78°C)

Ein H/D-Rücktausch ist bei Stickstoffwasserstoffen allgemein möglich und findet offenbar selbst bei tiefer Temperatur noch statt. Diese Tatsache wurde genutzt, um die einzelnen beobachteten Banden den beiden Molekülen N_2D_2 und N_2HD zuzuordnen. Man fand nämlich, daß N_2D_2 gegen einen H/D-Rücktausch bei einer Temperatur des flüssigen Stickstoffs stabil ist, daß aber bereits bei wenig erhöhter Temperatur, d.h. bei einer Temperatur, die noch unterhalb der Thermolysetemperatur von N_2D_2 bzw. N_2HD liegt, auf dem KBr-

Fenster ein H/D-Rücktausch stattfindet. Demnach kann man durch vorsichtiges Erwärmen (am besten mit dem Cooler (vgl. Abb.47, S.243), der zum Zeitpunkt der Versuche leider noch nicht zur Verfügung stand), das hauptsächlich vorliegende N_2D_2 in N_2HD umwandeln und dabei die Intensitätsänderungen der IR-Banden anhand von Extinktionsspektren verfolgen (ein Beispiel in Abb.23).

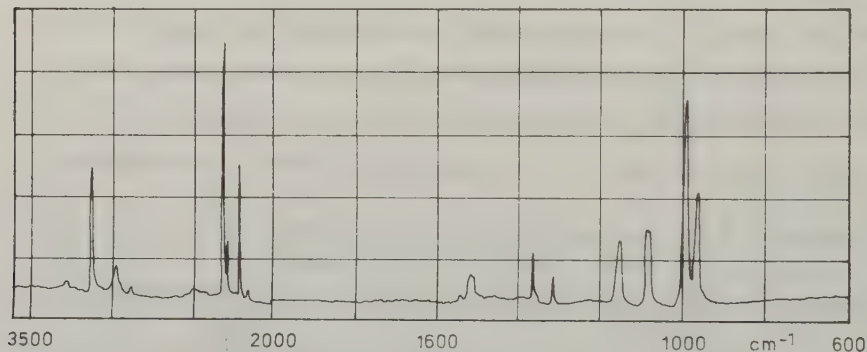


Abb.23: Extinktions-IR-Spektrum eines N_2D_2/N_2HD -Gemisches, entstanden durch H/D-Rücktausch auf der KBr-Platte aus dem Gemisch der Abb.22

Unverändert in ihrem Verhältnis untereinander blieben die folgenden, offenbar dem volldeutერიerten N_2D_2 zuzuordnenden Banden: 3205, 2275, 1517, 1084, 989/cm. Relativ dazu verstärken sich folgende, demnach der Verbindung N_2HD zuzurechnende Banden: 3111, 2204, (1535), 1517, 1358, 1310, 1146, 963/cm^{a)}.

a) Von den im Falle von N_2H_2 beobachteten Banden bei 2935 und 2870/cm fehlt im Falle von N_2HD die frequenz tiefere und die frequenz höhere liegt nun bei 2930/cm (+ 45/cm). Dieser Befund rechtfertigt erneut die Zuordnung der Banden als Aggregationsbanden; denn es werden nun offenbar nur N---H-N-, aber keine N---D-N-Brücken gebildet. N_2HD hat aber zum Unterschied von N_2H_2 nur ein Protium. Dementsprechend findet man im Falle von N_2D_2 keine entsprechende Aggregationsbande.

Man findet mithin für N_2D_2 fünf IR-Banden, so wie für cis- N_2D_2 zu erwarten wäre. Dieser Befund ließe sich zwanglos damit erklären, daß sowohl LiTH, als auch LiTH- d_2 zunächst cis-Diimin entlassen, daß aber eine 1,60 m lange auf $-78^\circ C$ gekühlte Glasschlange aufgrund eines kinetischen Isotopieeffekts nur N_2H_2 , dagegen nicht N_2D_2 zu isomerisieren vermag.

Für N_2HD wurden mindestens sieben Banden gefunden; somit könnten cis- und trans- N_2HD gleichzeitig vorliegen. Da N_2HD sowohl direkt als auch indirekt durch Reprotonierung von N_2D_2 gebildet wird und da N_2HD wohl an kalten Wänden aber auch bei seiner Reprotonierung isomerisiert werden kann, wäre das Vorliegen beider Isomeren durchaus verständlich. Hier müssen aber eingehende Untersuchungen noch Klarheit schaffen.

Ein vorläufiger Versuch der Zuordnung der Banden für N_2H_2 , N_2HD und N_2D_2 ist in der Tabelle 10 unternommen.

Für die getroffene Zuordnung des Stickstoffwasserstoffs N_2HD spricht dabei: Für die Valenz- und Deformationsschwingung von N_2HD sollte aufgrund der Massen gelten $\nu(\delta)NH$ etwas niedriger als $\nu(\delta)N_2H_2$ und $\nu(\delta)ND$ etwas höher als $\nu(\delta)N_2D_2$. Aufgrund der in N_2HD möglichen Kopplung zwischen $\nu(\delta)NH$ und $\nu(\delta)ND$ sollte dann die frequenzhöhere (frequenztielere) Schwingung bei höheren (niedrigeren) als der erwarteten Frequenz erscheinen. Dies entspricht der Zuordnung.

Tabelle 10: Zuordnung von IR-Schwingungen in N_2H_2 , N_2D_2 und N_2HD

	a)	b)	c)	d)
	$H \text{---} N \text{---} H$ C_{2h}	$H \text{---} N \text{---} H$ C_{2v}	$D \text{---} N \text{---} D$ C_{2v}	$HN \text{---} ND$ C_s
$\nu_{as} (NH)$	3109	3116	2305	3111
$\nu_s (NH)$	ia	3025	2275	2204
$\nu (NN)$	ia	?	1517	(1537) 1517
$\delta_s (NH)$	ia	1347	1084	1358 1310
$\delta_{as} (NH)$	1333	1304	989	963
$\tau (N_2H_2)$	1353	ia	ia	1146

a) Aus KTH, 10 m Kühlschlange, 77 K-KBr-Fenster, fast nur $trans\text{-}N_2H_2$
neben wenig $cis\text{-}N_2H_2$

b) Aus KTH, keine Kühlschlange, 15 K-KBr-Fenster, viel $cis\text{-}N_2H_2$
neben $trans\text{-}N_2H_2$

c) Aus LiTH-d₂, 1,60 m Kühlschlange, 77 K-KBr-Fenster, viel N_2D_2
neben etwas N_2HD

d) wie c). N_2HD dann aus N_2D_2 durch Reprotonierung bei 90 K, N_2D_2
und N_2HD in gleichen Mengen

e) [Kopplungen möglich.

4 Chemisches Verhalten von N_2H_2

4 Chemisches Verhalten von N_2H_2

4.1 Die Thermolyse von N_2H_2

4.1.1 Rückblick

Aus den fehlgeschlagenen Versuchen, Diimin unter "normalen Reaktionsbedingungen" aus einer Lösung zu isolieren^{5,6)}, schloß man mit Recht auf dessen große Reaktivität. So galt Diimin als instabile Zwischenstufe, derer man sich bestenfalls in situ zu Reaktionszwecken bedienen könne. Frühe, unzureichend abgestützte Versuche¹⁰²⁾ ließen an eine Existenzfähigkeit von N_2H_2 in einer " HN_3 -Matrix" im Temperaturbereich zwischen ca. 100 K und 190 K glauben. Daß Diimin zumindest in der Gasphase eine Lebensdauer haben müsse, die bei Raumtemperatur seinen massenspektrometrischen Nachweis ermöglicht, war nach den Versuchen von Foner und Hudson⁴⁾ klar. Blau und Hochheimer⁹⁹⁾ bemerkten - obgleich ihre Argumentation einer kritischen Nachprüfung nicht ganz stand hält - daß das unter den Radiolyseprodukten von Hydrazin aufgefundene N_2H_2 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs metastabil sei. Sie legten den Thermolysebeginn (aufgrund infrarotspektroskopischer Beobachtung) auf 120 K. Später beschrieben Back und Willis⁹⁷⁾ eingehend das Thermolyseverhalten der bei 77 K kondensierten gelben Hydrazinradiolyseprodukte, an denen sie beim Auftauen bis $-100^{\circ}C$ (173 K) keine visuell erkennbare Veränderung beobachten. Nach einer Farbaufhellung bei $-81^{\circ}C$ schmilzt das Kondensat unter dem eigenen Dampfdruck stehend bei $-65^{\circ}C$ scharf. Eine UV-spektroskopisch sichtbare gelbe Substanz in der Ammoniaklösung zersetzt sich nach den Autoren mit einer Halbwertszeit von ca. 45 min bei $-65^{\circ}C$ bzw. ca. 10 min bei $-38^{\circ}C$ ¹⁰⁹⁾, wobei sie eine Zerfallsreaktion 1. Ordnung zugrunde legen.

Etwas weniger problematisch sind frühere und neuere Angaben über die Art der bei der Diiminthermolyse entstehenden Produkte. Bereits der Erstbearbeiter Thiele⁵⁾ deutete die gebildeten äquimolaren Mengen Stickstoff und Hydrazin bei der Hydrolyse von Kaliumazodicarbonat als Produkte der Disproportionierung von intermediär auftretendem Diimin. Als jedoch Raschig⁶⁾ bei der Zersetzung von Benzolsulfonsäure-hydrazid mit Alkalilauge als einzige Produkte gleiche Mengen Stickstoff und Wasserstoff fand, deutete er die Hydrazinbildung bei Thieles Versuch als Reduktionsprodukt von Azodicarbonat durch Wasserstoff. Erst Hünigs Versuche²⁾ über die pH-Wert-Abhängigkeit des Thermolyseverhaltens in situ vorhandenen Diimins löste das Problem: Der Diiminzerfall in N_2 und H_2 ist basenkatalysiert. Beispielsweise zerfallen bei einer Basenkonzentration von 2 mol/l (etwa Raschigs Reaktionsbedingungen) 97 % des Diimins und nur 3 % disproportionieren in N_2 und N_2H_4 . Bei niedriger Basenkonzentration (Thieles Reaktionsbedingungen) ist dagegen die Disproportionierung die Hauptthermolysereaktion (>90 %). Neuere Angaben über Diiminthermolyseprodukte stammen wiederum von Back und Willis^{97, 103)}, nach deren Beobachtungen man bei raschem Verdampfen des gelben Kondensats der Hydrazinradiolyseprodukte ein Gasgemisch mit der UV-spektroskopisch sichtbaren gelben, als Diimin angesehenen Verbindung erhält, deren Thermolyse in einem Prozess mit einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt 1. Ordnung Wasserstoff, Stickstoff, Hydrazin und möglicherweise Ammoniak liefern soll; dabei sollen aus dem vorliegenden Diimin bei Raumtemperatur ca. 21 % Stickstoff und Wasserstoff und ca. 79 % Stickstoff und Hydrazin entstehen. Auffällig und merkwürdig ist, daß demgegenüber N_2D_2 bei 100°C nur zu 3 % in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen soll. Die Autoren haben in keiner ihrer Arbeiten eine Stoffbilanz erstellen können, da offen-

sichtlich die Bestimmung der Diiminmenge, die vor der Thermolyse tatsächlich in den Gasraum gebracht wurde - und auf die man infolge der Natur des Gemisches nicht verzichten kann - noch nicht befriedigend gelöst ist und darüber hinaus die prozentuale Thermolyseproduktverteilung von verschiedenen - teilweise nicht beherrschbaren - Faktoren, aber auch z.B. von der Probengröße abhängt. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Diiminthermolyse geben sie - aufgrund einer nicht unproblematischen Interpretation - die nach 1. Ordnung ablaufende $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Isomerisierung von N_2H_2 an. Dieser Isomerisierung mit dem ungewöhnlich niedrigen Frequenzfaktor von $1,8^{103)}$ sollen dann zwei rasche bimolekulare, nicht radikalische Thermolysereaktionen folgen: die Disproportionierung als Reaktion von cis -Diimin mit trans -Diimin und ein Zerfall von cis -Diimin unter Beteiligung von trans -Diimin.

4.1.2 Zur Thermolysetemperatur von N_2H_2

Aus den eigenen Untersuchungen ergibt sich, daß die jeweils vorliegende N_2H_2 -Konzentration für eine Beurteilung der thermischen Stabilität von N_2H_2 wesentlich ist, da die N_2H_2 - Thermolyse offensichtlich nach höherer als der 1. Ordnung abläuft. Reines, festes N_2H_2 - also N_2H_2 in großer Konzentration - erweist sich als sehr thermolabil: Wie massenspektrometrisch erfaßt wurde (Stickstoffentwicklung), beginnt festes aus LiTH, NaTH bzw. KTH gewonnenes N_2H_2 bereits bei 94 K ($-179^{\circ}C$) zu thermolysieren (es ist demnach bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs eben noch metastabil). Noch wesentlich thermolabiler ist aus CsTH dargestelltes festes N_2H_2 : Es zersetzt sich nach massenspektrometrischen Untersuchungen (Wasserstoffentwicklung) schon bei 30 K und gehört damit zur Gruppe jener "heißen" Teilchen, zu der etwa auch das Azen H-N zählt. Auch die bei Temperaturen unter 19 K abgeschiedenen Hydrazinradiolyseprodukte zerfallen ab 32 K (Wasserstoffentwicklung). Mit dieser Beobachtung deckt sich die schon erwähnte Veränderung im IR-Spektrum der matrixisolierten Radiolyseprodukte⁹⁸⁾. Nicht aufrechterhalten werden kann dagegen die Feststellung der Gruppe um Back und Willis⁹⁷⁾, die Hydrazinradiolyseprodukte wären mindestens bis 208 K ($-65^{\circ}C$) metastabil, da bis zu dieser Temperatur keinerlei Gase abgegeben würden. Dieser Befund steht nicht nur in Widerspruch zu bereits besprochenen und noch zu besprechenden Befunden, sondern auch zu Angaben von Foner und Hudson⁹⁵⁾ sowie Blau und Hochheimer⁹⁹⁾. Scheidet man das bei der Hydrazinradiolyse erhältliche Gemisch aus N_2H_2 und NH_3 nicht bei 19 K, sondern bei 77 K ab, so erhält man ein Kondensat, das bei der Thermolysetemperatur des reinen

Diimins (94 K) praktisch noch keinen Stickstoff abgibt. Vielmehr beginnt die Hauptthermolysereaktion^{*)} unter den vorliegenden Bedingungen - wie massenspektrometrisch an der Stickstoffentwicklung und IR-spektroskopisch an der Hydrazinbildung gezeigt werden konnte - bei 115 K (-158°C). Die erhöhte thermische Beständigkeit von N_2H_2 kann dabei nicht allein auf die - verglichen mit reinem Diimin - geringere Konzentration im Kondensat zurückgeführt werden. Dies lehrten Untersuchungen zum Thermolyseverhalten von aus LiTH gewonnenen, festem N_2H_2 vermischt mit N_2H_4 oder NH_4N_3 .

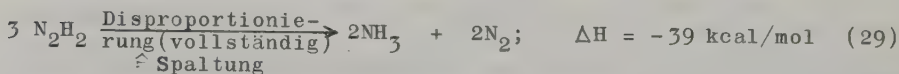
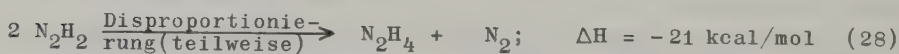
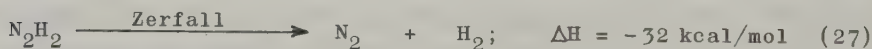
Reines, verdünnt-gasförmiges Diimin - also N_2H_2 in kleiner Konzentration - ist bei Raumtemperatur und auch darüber beachtlich metastabil. Für N_2H_2 , dargestellt aus LiTH, NaTH oder KTH, darf der Partialdruck 10^{-4} Torr [vgl. Exp. 4.1.2 c)] nicht übersteigen, will man eine Zersetzung weitgehend ausschließen (vgl. Abb. 47). Ist der N_2H_2 -Druck $< 10^{-4}$ Torr, läßt sich Diimin demnach durch meterlange Glasschlangen praktisch unzersetzt leiten. Dabei sei jedoch auf die N_2H_2 -Zersetzung in zu kalten Röhren (Rohrtemperatur -78°C) hingewiesen (vgl. S. 179; die Diiminkonzentrationserhöhung an den kalten Rohrwänden führt naturgemäß zu erhöhter Thermolyse).

^{*)} Zwar ist das Thermolysegeschehen bei -100°C noch nicht beendet (es endet bei ca. -33°C), aber es handelt sich um eine Stickstoffentwicklung aus anderer Ursache (vgl. 4.5).

4.1.3 Zu den Thermolyseprodukten von N_2H_2

Die Möglichkeit, durch die Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden erstmals reines N_2H_2 darzustellen, bot die Gelegenheit, Art und Menge der Diiminthermolyseprodukte zu bestimmen. Qualitativ wurden - unabhängig vom Aggregatzustand des thermolisierenden N_2H_2 als Thermolyseprodukte von N_2H_2 aus LiTH, NaTH sowie KTH alle einfachen, aus Wasserstoff und/oder Stickstoff aufgebauten Moleküle nachgewiesen, nämlich Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure. Zum Unterschied hiervon sind die Thermolyseprodukte von N_2H_2 aus CsTH nur Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniak.

Aufgrund der gefundenen Thermolyseprodukte sind folgende vier exothermen Zersetzungsreaktionen denkbar:



Der prozentuale Anteil der einzelnen Thermolysereaktionen an der Gesamtthermolyse von N_2H_2 hängt dabei u.a. von der Art der N_2H_2 -Quelle sowie der Thermolysetemperatur ab.

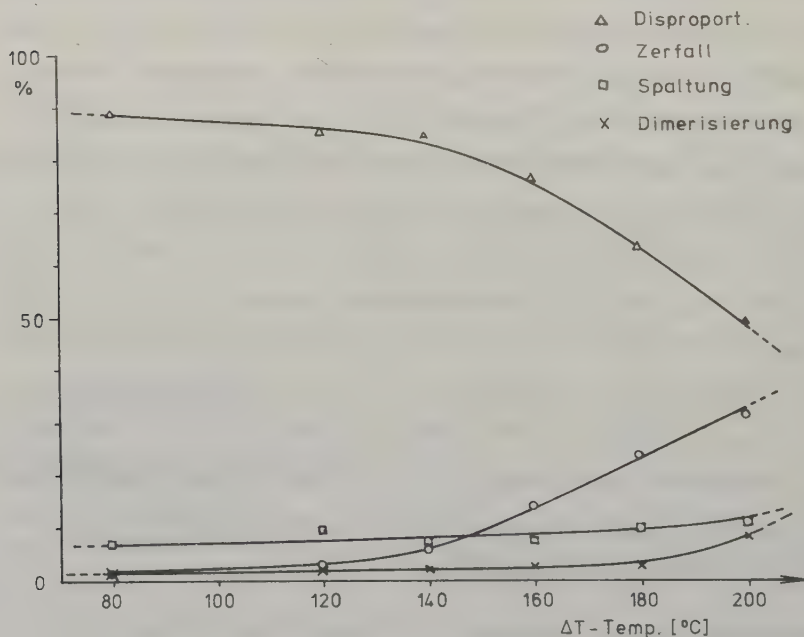
a. Einfluß der N_2H_2 -Quelle auf die Thermolyseproduktzusammensetzung

Das aus LiTH, NaTH oder KTH freigesetzte gasförmige N_2H_2 zersetzt sich unterhalb $100^\circ C$ hauptsächlich unter Disproportionierung und nur untergeordnet unter Zerfall, Spaltung und Dimerisierung. Das Metall M der Alkalimetall-tosylhydrazide MTH hat dabei nahezu keinen Einfluß auf den Thermolyseablauf. Im Falle des aus CsTH gewonnenen gasförmigen N_2H_2 beobachtet man jedoch ein grundlegend geändertes Verhalten: Hauptreaktionen sind hier Spaltung und Zerfall, untergeordnete Nebenreaktionen Disproportionierung und Dimerisierung. N_2H_2 aus RbTH zeigt ein Übergangsverhalten zwischen N_2H_2 aus KTH und CsTH. Dabei gehen die gefundenen Thermolyseunterschiede nicht auf eine Beeinflussung durch das Metall M zurück (die Thermolysen wurden in Anwesenheit von MTH bzw. TosM durchgeführt); denn ein entsprechendes Thermolyseverhalten findet man auch für festes, aus den jeweiligen Alkalimetall-tosylhydraziden erzeugtes N_2H_2 : Beginnend bei 94 K ($-179^\circ C$) disproportioniert festes N_2H_2 aus LiTH, NaTH oder KTH zu 93,5 %, während N_2H_2 aus CsTH im Zuge seiner bei 30 K ($-243^\circ C$) beginnenden Thermolyse überhaupt nicht disproportioniert. Man beobachtet nur Zerfall und Spaltung (Hauptreaktion).

b. Einfluß der Temperatur auf die Thermolyseproduktzusammensetzung

Der Anteil der einzelnen N_2H_2 -Zersetzungsreaktionen an der Gesamtthermolyse ist temperaturabhängig (vgl. Abb.24).

Abb.24 : Einfluß der Thermolysetemperatur auf die Anteile einzelner Thermolyseteilreaktionen von gasförmigem N_2H_2

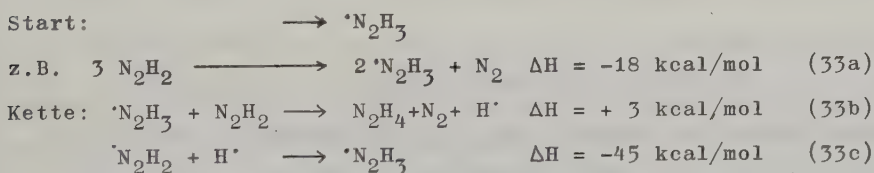


Mit steigender Temperatur nimmt im Falle von N_2H_2 aus LiTH, NaTH und KTH der Anteil der Diimin-Disproportionierung ab, der Anteil des N_2H_2 -Zerfalls zu. Für die N_2H_2 -Dimerisierung und für die N_2H_2 -Spaltung ist der Temperatureinfluß weniger ausgeprägt.

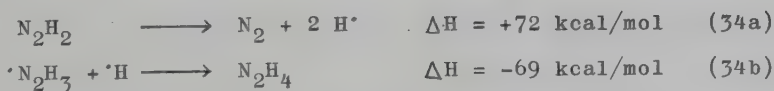
4.1.4 Zum Ablauf der Thermolyse von N_2H_2

a. Disproportionierung von N_2H_2

Die N_2H_2 -Disproportionierung wird in der Lit.^{2,89)} in Analogie zur Olefinhydrierung (vgl. 4.3.) als symmetrieerlaubter von cis-Diimin ausgehender Synchronprozess gedeutet. Da aber festes N_2H_2 (aus der Thermolyse von LiTH, NaTH oder KTH) nach eigenen Untersuchungen (vgl. 3.4) bei 77 K keinesfalls nur cis-figuriert vorliegt, ferner eine trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung bei der Thermolysetemperatur von 94 K nicht möglich ist (die Höhe der Isomerisierungs-Aktivierungsenergie liegt nach Berechnungen mindestens bei 50 kcal/mol, vgl. 1.3.1), muß man für die Disproportionierung von festem trans-Diimin auch einen anderen Mechanismus in Betracht ziehen. Denkbar wäre folgender Radikalstufenprozess:



Der Übergang eines Hydrazylradikals und eines Diiminmoleküls in ein Molekül Hydrazin, ein Molekül Stickstoff sowie ein Wasserstoffradikal ist fast thermoneutral, da sich aus den experimentell gefundenen NH-Dissoziationsenergien für Hydrazin (Lit. und eigene Messungen vgl. 3.1) folgende Energiebilanz der Teilreaktionen ergibt:



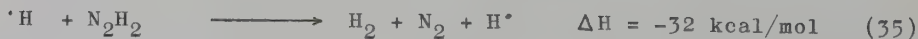
Daher könnte - falls die Aktivierungsenergie der Radikalbildung klein ist (was für Wasserstoffübertragungsreaktionen erwartet werden darf¹¹⁰⁾) - die Diimin-Disproportionierung als Radikalstufenprozess auch bei sehr niedrigen Temperaturen ablaufen. Die Disproportionierung von gasförmigem N_2H_2 bei erhöhter Temperatur dagegen könnte durchaus konzentriert ablaufen, da aus LiTH, NaTH und KTH erzeugtes N_2H_2 typische Doppelbindungsmoleküle glatt zu hydrieren vermag (vgl. 4.3); die Isomerisierungsbarriere von maximal 35 kcal/mol (vgl. 1.3.1), die in einer, die "Diimineigenhydrierung" einleitenden trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung zu überwinden ist, kann bei höheren Temperaturen (100°C) überschritten werden. Darüberhinaus ist nicht auszuschließen, daß LiTH, NaTH und KTH zunächst cis-Diimin entlassen (vgl. 3.4). (Übrigens sprechen auch Versuche mit Radikalfängern gegen einen Radikalstufenprozess der Disproportionierung von gasförmigem N_2H_2 ¹⁰⁴⁾).

Weswegen gasförmiges und auch festes N_2H_2 aus CsTH nicht disproportioniert, ist nicht ohne weiteres verständlich, auch wenn ein Synchronprozess aus Symmetriegründen ungünstig wäre, könnte dennoch ein Stufenprozess wirksam werden. Offensichtlich sind in diesem Fall andere Zersetzungsreaktionen schneller.

b. Zerfall von N_2H_2 -

Der Zerfall von N_2H_2 in Stickstoff und Wasserstoff wickelt sich möglicherweise ebenfalls über einen Radikalstufenprozess ab:

Start: $\longrightarrow H^\cdot$

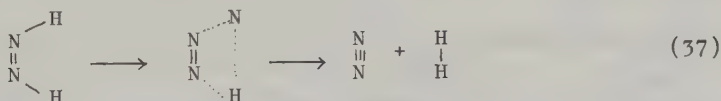


Damit der Zerfall bei der tiefen Temperatur von 94 K ablaufen kann, muß auch hier eine "energiegünstige" Radikal-Startreaktion beteiligt sein. Sicher kann ein Zerfall von Diimin in zwei Wasserstoffradikale



in Analogie zur Thermolyse der Bis(organyl)diimine¹⁹¹⁾ wegen des erforderlichen Energieaufwands bei der N_2H_2 -Zerfallstemperatur (94 K) ausgeschlossen werden. Denkbar wäre ein Start über die Reaktion (33a,b). Übrigens wird der oben postulierte Diiminzerfallsmechanismus in der Tat bei Zerfall der Mono(organyl)diimine in Alkane und Stickstoff beobachtet^{50,184,192)}. Demgemäß wird auch der bei höheren Temperaturen beobachtete Diiminzerfall über eine entsprechende Radikalkette verlaufen.

Ein konzertierter Zerfall nach

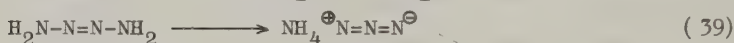
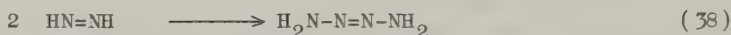


scheidet aus; denn er setzt nicht nur cis-Diimin voraus, sondern ist darüber hinaus nach den Regeln von der Erhaltung der Orbital-symmetrie verboten (vgl. 1.3.1). Dies gilt für Diimin im Grundzustand, nicht dagegen für angeregtes gasförmiges Diimin (vgl. dazu 4.2.1).

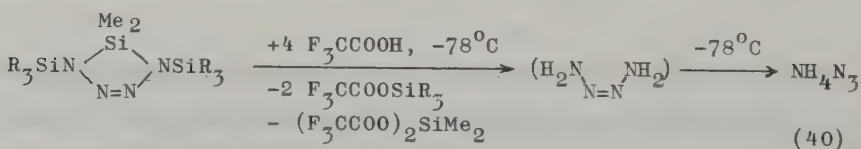
Singulett-Isodiimin kann demgegenüber im Zuge einer nicht-linearen cheletropen Synchronreaktion in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen (vgl. die H_2 -Entbindung für das aus CsTH gewonnene N_2H_2 bereits bei 30 K).

c. Dimerisierung von N_2H_2

Die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure im Verlaufe der zu Ammoniumazid führenden N_2H_2 -Dimerisierung kann nur über einen Stickstoffkettenaufbau aus N_2H_2 erfolgen. Es bietet sich u.a. folgender Weg an:

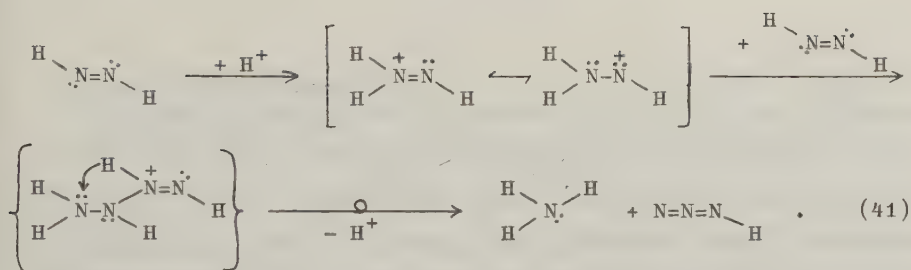


Das Zwischenprodukt Tetrazen konnte jedoch nie unter den Thermolyseprodukten gefunden werden. Dabei ist das mittlerweile auf einem anderen Wege zugänglich gewordene trans-Tetraz(2)en¹¹⁸⁾ jedoch so stabil, daß es sich unter den Thermolysebedingungen von N_2H_2 einem sicheren Nachweis nicht entziehen könnte. Demnach tritt trans-Tetrazen im Zuge der Diimin-Dimerisierung nicht auf, möglicherweise aber sein Konformationsisomeres: cis-Tetraz(2)en, von dem aufgrund von Untersuchungen zur Hydrolyse des cyclischen Silatetrazens gemäß



bekannt ist, daß es selbst bei -78°C sofort in Ammoniumazid umlagert¹⁹³⁾. Es sind aber auch andere reaktive N_4H_4 -Zwischenstufen denkbar.

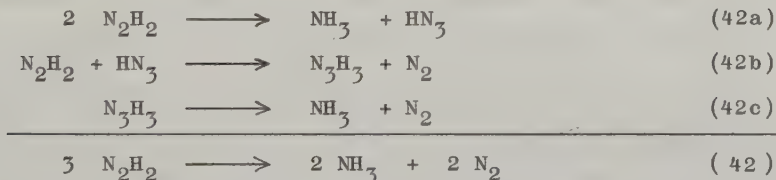
Die N_2H_2 -Dimerisierung ist nach vorläufigen Untersuchungen säurekatalysiert³⁾. Dieser Befund stützt die Hypothese einer über N_4H_4 verlaufenden "Polymerisation" von N_2H_2 zu NH_4N_3 :



(Es sei daran erinnert, daß der N_2H_2 -Zerfall basenkatalysiert ist.)

d. Spaltung von N_2H_2 (vollständige N_2H_2 -Disproportionierung)

Die Bildung von Ammoniak und Stickstoff aus N_2H_2 kann sich laut Reaktionsstöchiometrie über mehrere Teilreaktionen abspielen. Unter den denkbaren Reaktionsmöglichkeiten sei nur die folgende diskutiert:



Hiernach entstehen die Produkte der vollständigen N_2H_2 -Disproportionierung über die N_2H_2 -Dimerisierungsprodukte (s.oben). Daß dabei N_2H_2 in der angegebenen Weise mit HN_3 zu reagieren vermag, konnte in unabhängigen Versuchen wahrscheinlich gemacht werden: aus LiTH gewonnenes, zusammen mit einem Überschuß reiner Stickstoffwasserstoffsäure bei 77 K abgeschiedenes N_2H_2 setzt sich unter den Bedingungen der N_2H_2 -Thermolyse (94 K) zu Stickstoff und Ammoniak um, wobei die massenspektrometrischen Befunde im Sinne des Gleichungssystems (42) auf einen über Triazen N_3H_3 zum Ziel führenden Reaktionsweg deuten (Triazen zerfällt nach den Unter-

suchungen etwa bei -60°C , erkennbar an der Stickstoffentwicklung). Eine Reaktion von gasförmigem N_2H_2 mit HN_3 -Gas bei 120°C wurde aus Sicherheitsgründen nicht durchgeführt. Vorläufige Ergebnisse ³⁾ einer Umsetzung von gelöstem N_2H_2 bei Raumtemperatur mit Stickstoffwasserstoffsäure bestätigen ebenfalls die oben formulierten Reaktionen (42).

4.2 Zur Photolyse von N_2H_2

Frühere spektroskopische Arbeiten^{92,93,98,99,102,116)}, die sich mit dem Nachweis von N_2H_2 beschäftigen, zogen eine mögliche photolytische Diiminzerstörung nicht in Betracht; zum Teil wurde sogar versucht, N_2H_2 durch Photolyse (z.B. von HN_3 ^{92,93)}) darzustellen. Mittlerweile wurde die innerhalb der hier beschriebenen Arbeiten nachgewiesene ausgeprägte Photosensibilität von N_2H_2 bestätigt^{98,104)}.

Reines, festes N_2H_2 , durch Thermolyse aus LiTH, NaTH oder KTH gewonnen, ist selbst bei 77 K ungewöhnlich lichtempfindlich: Es muß bei völliger Dunkelheit dargestellt und darf normaler Raumbeleuchtung (Leuchtstoffröhren oder Glühlampen) nicht ausgesetzt werden. Auf Dauer bleibt nur infrarotes Licht ohne Einwirkung. Naturgemäß ist Licht der Wellenlänge im Bereich des Absorptionsmaximums von festem N_2H_2 (ca. 350 bis 400 nm, vgl. Kap. 3.3) besonders wirksam: Schon einminütige Bestrahlung mit Licht von 350 - 400 nm zerstört einen beträchtlichen Teil des N_2H_2 (vgl. dazu die IR-Spektren a und b aus der Abb.48)*). Selbst bei einer Temperatur unter 20 K wird N_2H_2 von monochromatischem Licht der Wellenlänge 350 nm noch photolysiert. Schwaches Glühlampenlicht (25 Watt) bleibt dagegen ohne Einfluß.

Zum Unterschied dazu sind die N_2H_2/NH_3 -Gemische aus der Hydrazinradiolyse nicht so empfindlich. Auch bei 77 K hat die übliche Leuchtstoffröhrenraumbeleuchtung keine auffällige photoly-

*) Hiermit übereinstimmend berichten Bondybey und Nibler⁹⁸⁾, daß kohärentes grünes Licht (515 nm) mäßige Photolyse, blaues (460 nm) Licht dagegen eine mehrfach beschleunigte Photolyse von N_2H_2 bei 12 K verursachen.

tische Wirkung. Ihre völlige Photolyse erfordert verglichen mit reinem N_2H_2 bei sonst identischen Bedingungen die 50-fache Zeit.

Stark verdünntes ($p < 10^{-5}$ Torr), durch ein Quarzrohr strömendes gasförmiges N_2H_2 bedarf bei Raumtemperatur drastischer Energieeinwirkung zur Photolyse. So führt z.B. die Raumbelichtung zu keinem massenspektrometrisch nachweisbaren Zerfall von N_2H_2 aus LiTH. Bei Bestrahlung des Quarzrohres in einem großen Photolysator steigt die Geschwindigkeit der N_2H_2 -Photolyse erwartungsgemäß mit der Lichtleistung an, besonders wenn man das Emissionsmaximum der Lichtquelle möglichst nahe dem Bereich größter Absorption von N_2H_2 legt. In Anbetracht der sehr niedrigen Substanzkonzentration und der kurzen Verweilzeit des strömenden Gases im Quarzrohr dokumentiert die beobachtete Photolyserate von 10 % des N_2H_2 -Gases eine hohe Lichtempfindlichkeit des N_2H_2 -Moleküls.

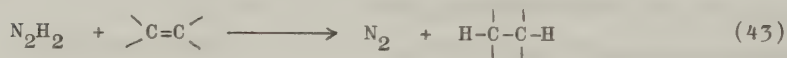
Die einzigen (langlebigen) Photolyseprodukte bei der Gasphasenphotolyse sind Wasserstoff und Stickstoff. Da die Anwesenheit von Sauerstoff die Geschwindigkeit der N_2H_2 -Photolyse nicht beeinflusst, ist entgegen der Ansicht anderer Autoren ¹⁰⁴⁾ ein symmetrieerlaubter, konzertierter Zerfall von angeregtem N_2H_2 in Stickstoff und Wasserstoff durchaus erwägenswert, zumal unter den Photolysebedingungen ($p_{N_2H_2} < 10^{-5}$ Torr) Reaktionen 2. Ordnung unwahrscheinlich sind.

Bemerkenswert sind die Produkte der Photolyse von festem N_2H_2 (aus LiTH dargestellt). Sowohl die für Diimin charakteristische gelbe Farbe als auch die typische NH-Valenzschwingung bei 3109cm^{-1} (vgl. 3.4) verschwindet im Laufe der Photolyse. Das IR-Spektrum des farblosen Photolysats gleicht dem von Hydrazin, das nach mas-

senspektrometrischen Untersuchungen neben Stickstoff und Wasserstoff ein weiteres Photolyseprodukt von festem N_2H_2 ist. Jedoch entsteht mindestens eine weitere, thermolabile Substanz, da das Photolysat bei Raumtemperatur unter Bildung beträchtlicher Mengen an N_2 und H_2 thermolysiert. Da von Stickstoffwasserstoffen wegen ihrer Neigung zur Wasserstoffbrückenbildung in festen Gemischen IR-Absorptionen nur schwierig interpretierbar sind, ferner in vielen Stickstoffwasserstoffen gleiche Strukturteile vorhanden sind, bleiben konkrete Aussagen über die weitere(n) bei der Photolyse entstandene(n) Verbindung(en) vorerst unmöglich.

4.3 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Sauerstoff und anderen Doppelbindungssystemen

Die Hydrierung von Olefinen mittels N_2H_2 gemäß



ist die am längsten bekannte und am besten untersuchte Reaktion von Diimin, vor allem seit den Arbeiten um Hünig^{2,19)}, Corey²⁰⁾, van Tamelen²¹⁾ und Aylward¹⁸⁾.

Die nachfolgend beschriebenen Hydrierungen von Doppelbindungssystemen mittels N_2H_2 dienten in bewußter Anlehnung an die oben erwähnten Arbeiten in erster Linie dem klassischen chemischen Diiminnachweis. In der Tat hydriert durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden MTH (M = Li, Na, K, Cs) bei 70 bis 160°C dargestelltes N_2H_2 in aprotischen Medien gelöste $>C=C<$ - und $-N=N-$ - Doppelbindungsmoleküle (eingesetzt: Cyclopenten, Fumarsäuredimethylester, Azoaromaten vgl. Tab. 46 und 48). Bemerkenswert ist, daß selbst bei stöchiometrischen Reaktionsansätzen die Ausbeuten an Hydrierungsprodukten - trotz der Konkurrenz mit der Disproportionierung (Diimineigenhydrierung) - 50 bis 90 % erreichen. Ein N_2H_2 -Überschuß von max. 50 % führte zur quantitativen Hydrierung. Für die präparative Nutzung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erweist sich die Unlöslichkeit der eingesetzten Alkalimetalltosylhydrazide und auch der gebildeten Alkalimetall-toluolsulfinate Tos-M in den benutzten aprotischen Lösungsmitteln als besonders angenehm (vgl. hierzu die Musterhydrierung, S. 281).

Erstmals konnte auch die Hydrierung einer ungesättigten Verbindung (Cyclopenten) mit N_2H_2 in der Gasphase erfolgreich durchgeführt werden [zum Mechanismus der Olefinhydrierung vgl. 4.1.4 a)].

Während Olefinhydrierungen mit N_2H_2 in situ nach einigen Literaturangaben^{2,20,21)} auch bei $25^\circ C$ möglich sind, gelingt es mit dem aus den Alkalimetall-tosylhydraziden MTH ($M = Li, Na, K$) freigesetzten N_2H_2 nicht, unter $50^\circ C$ zu hydrieren, obgleich alle MTH schon ab $25^\circ C$ N_2H_2 entwickeln. Damit widerlegt das Experiment die Vorstellung, die N_2H_2 -Konzentration müsse niedrig gehalten werden, damit die Hydrierung erfolgreich mit der N_2H_2 -Disproportionierung konkurrieren könne. Aufschlußreich sind in diesem Zusammenhang Coreys Feststellungen⁷⁰⁾, der bei Hydrierungen mit dem aus 9,10-Anthracenyl-bisimin entstehenden N_2H_2 (vgl. 2.4.1 b) zwischen 50 und $100^\circ C$ arbeitet, sowie Thiers⁷²⁾ Befunde, der bei der basischen Zersetzung unterschiedlich substituierter und deshalb bei unterschiedlichen Temperaturen vergleichbar rasch thermolysierender Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazide umsoweniger Olefinhydrierung findet, je niedriger die Reaktionstemperatur liegt. Der Sachverhalt läßt sich dabei angesichts einiger erfolgreicher Hydrierungen auch bei Raumtemperatur nicht ausschließlich über eine Konkurrenz von N_2H_2 -Disproportionierung und -Hydrierung erklären²⁾. Vielmehr ist zu fragen, in welcher Form N_2H_2 aus $N_2H_4/Fe(CN)_6^{3-2)}$ bzw. $N_2H_4/O_2/Cu^+$ oder $N_2H_4/H_2O_2/Cu^+$ ²⁰⁾ bzw. Azodicarbonat²¹⁾ entsteht (cis-, trans-Form).

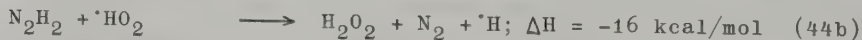
Bei Reaktionstemperaturen über $130^\circ C$ sinkt die Hydrierausbeute wieder ab (vgl. Tab. 48), weil offenbar infolge der hohen N_2H_2 -Entstehungsgeschwindigkeit die Diimin-Konzentration so groß wird,

daß die N_2H_2 -Thermolysereaktionen mehr und mehr zum Zuge kommen. Den gleichen Effekt beobachtet man erwartungsgemäß, wenn die Konzentration der zu hydrierenden Substanz verkleinert wird (vgl. Tab. 47).

Der Olefinhydrierung ähnelt formal die nach folgender Gleichung

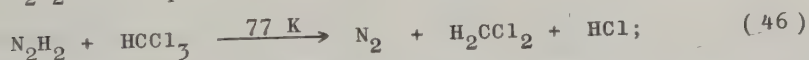
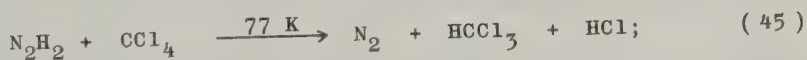


ablaufende Hydrierung von (Triplett)-Sauerstoff. Diese Reaktion findet jedoch bereits bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs statt. Ein Synchronprozess (wie er für die Doppelbindungshydrierung als gesichert gilt) kommt für die Sauerstoffhydrierung nicht in Frage, da eine konzertierte Reaktion der Regel von der Spinnerhaltung entgegensteht. Möglicherweise erfolgt die Tieftemperaturhydrierung von Triplett-Sauerstoff über einen Radikalstufenprozess ähnlich wie die vorgeschlagene Tieftemperaturdisproportionierung von N_2H_2 :



4.4 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Einfachbindungssystemen

Entgegen bisheriger Ansicht²⁾ vermag N_2H_2 nicht nur symmetrische Doppelbindungen zu hydrieren, sondern auch bestimmte asymmetrische Einfachbindungen hydrierend zu spalten. Die bereits bei 77 K einsetzende, an der N_2 -Entwicklung erkennbare Reaktion von N_2H_2 mit Tetrachlorkohlenstoff (oder Chloroform) ist dafür ein Beispiel. Die massenspektrometrisch nachgewiesenen und gaschromatographisch bestimmten Reaktionsprodukte Chloroform, Methylenchlorid, Chlorwasserstoff und Stickstoff weisen auf folgende Reaktionen hin:

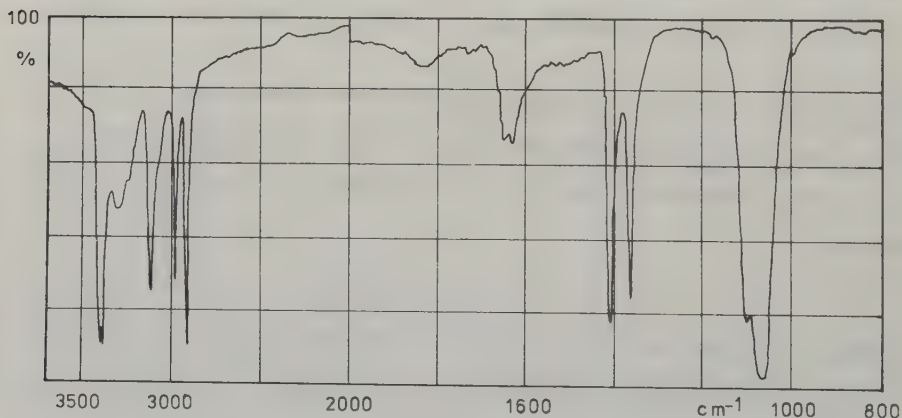


Der Ablauf der möglicherweise radikalischen Reaktionen ist unklar. Auch bei Einsatz weniger chlorierter Methane kann eine vollständige Reduktion bis zum Kohlenwasserstoff nicht erreicht werden.

4.5 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Ammoniak

Festes N_2H_2 und festes NH_3 reagieren bei einer Temperatur von 95 K miteinander unter Bildung eines Reaktionsprodukts, das sich z.B. in seinem IR-Spektrum wesentlich von den Spektren der Ausgangsverbindungen unterscheidet. Dabei spielt die Herkunft des N_2H_2 keine Rolle: N_2H_2 aus der Thermolyse von Lithium-tosylhydrazid bzw. Triazaniumsulfat oder aus der Radiolyse von Hydrazin bilden stets das nämliche Produkt (Abb.25); auch das Mengenverhältnis der Reaktanden N_2H_2 und NH_3 ist ohne Einfluß.

Abb. 25: Tieftemperatur-Infrarotspektrum (Ausschnitt) des Reaktionsprodukts von N_2H_2 und NH_3

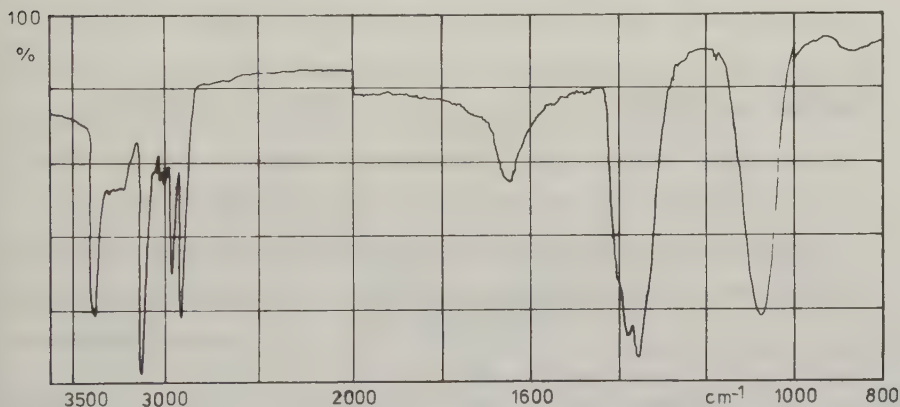


Jedoch wurden auffällige Unterschiede in der Geschwindigkeit, mit der das Reaktionsprodukt gebildet wird, gefunden:

Kondensiert man beispielsweise N_2H_2 , dargestellt durch die Thermolyse von Lithium-tosylhydrazid oder von Triazaniumsulfat mit Ammoniak auf eine auf 77 K gekühlte Fläche, so erhält man laut IR-Spektrum (vgl. Abb.26) eine stabile Mischung der Edukte (die

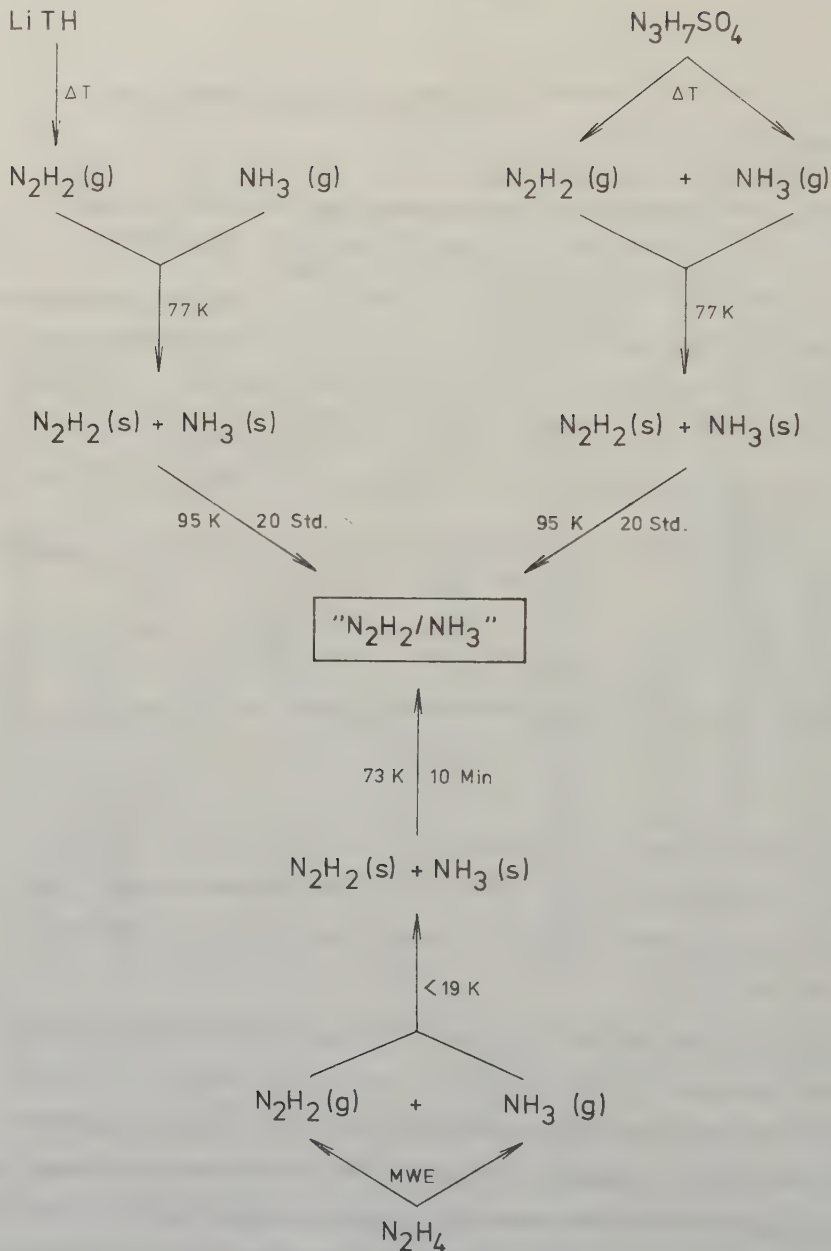
Bandenform deutet auf die Ausbildung geringer Wasserstoffbrücken).

Abb.26 : Tieftemperatur-Infrarotspektrum (Ausschnitt) einer Mischung (ca. 1:1) aus NH_3 und N_2H_2 (aus LiTH), die bei 77 K aufkondensiert wurde



Erst beim Erwärmen der Mischung auf 95 K setzt die Produktbildung beobachtbar ein; sie ist nach ca. 20 Stunden beendet (vgl. Abb.25; über Einzelheiten des Reaktionsablaufs, vgl. die Abb.49-55, S. 283ff).

Kondensiert man dagegen N_2H_2 aus den Radiolyseprodukten von Hydrazin zusammen mit (gleichzeitig gebildetem) NH_3 bei 77 K auf, so erhält man laut IR-Spektrum bereits ausschließlich das Reaktionsendprodukt (Abb.25). Wie gefunden wurde, läuft in diesem Falle die Reaktion zwischen N_2H_2 und NH_3 bereits bei tieferen Temperaturen mit beobachtbarer Geschwindigkeit ab: So beträgt die Halbwertszeit der Produktbildung bei 73 K nur 2-3 Minuten. Nur wenn man N_2H_2 und NH_3 aus der mikrowellenenergetischen Hy-



Schema 12: Zur Reaktion von N_2H_2 aus verschiedenen Quellen mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen

drazinzerersetzung bei Temperaturen unter 19 K aufkondensiert, erhält man ein unumgesetztes $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Gemisch (vgl. Abb. 26). Das Schema 12 verdeutlicht die Zusammenhänge.

Die Natur des blaßgelben Reaktionsprodukts " $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ " ist noch unbekannt. Da sein thermisches Verhalten nicht identisch mit dem von N_2H_2 ist (vgl. 4.1.1 und 4.1.2), liegt wohl kein "physikalisches Gemisch" vor. Gegen eine Verbindung zwischen Ammoniak und N_2H_2 mit kovalenter NN-Bindung spricht das Massenspektrum des rasch verdampften Reaktionsprodukts $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ (nur Molekülpeaks von N_2H_2 und NH_3). Möglicherweise handelt es sich um ein über Wasserstoff verbrücktes Ammoniak-Diimin-Addukt, wobei dann die spektroskopischen Befunde auf eine höchst geordnete Molekülanordnung deuten.

Unabhängig vom Strukturproblem, spricht die gefundene unterschiedliche Adduktbildungsgeschwindigkeit zwangsläufig für unterschiedliche Strukturen des aus verschiedenen Quellen erzeugten N_2H_2 .

4.6 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Säuren

N_2H_2 ist säureempfindlich: Leitet man gasförmiges N_2H_2 im Temperaturbereich zwischen $-78^{\circ}C$ und Raumtemperatur über feste oder flüssige Säuren oder mischt man es mit einer gasförmigen Säure, so wird der Stickstoffwasserstoff angegriffen.

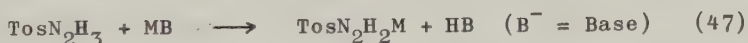
Die Ursache der N_2H_2 -Zersetzung ist verschieden: Reduzierbare Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure oxidieren Diimin zwischen $-78^{\circ}C$ und $+25^{\circ}C$. Aus konz. Schwefelsäure entsteht dabei schweflige Säure, aus Phosphorsäure weißer Phosphor. Verwendet man eine nicht mehr reduzierbare Säure, z.B. gasförmigen Chlorwasserstoff, so wird gasförmiges N_2H_2 aus den Produkten der Hydrazinradiolyse isomerisiert (vgl. Kap. 3.1). Das Isomere wird dann solange nur unwesentlich unter Stickstoffentwicklung von Chlorwasserstoff angegriffen, als die Säure zur Neutralisation stärker basischer Substanzen (z.B. von NH_3 im Hydrazinradiolysegas oder von N_2H_4 im Thermolysegas von LiTH) verbraucht wird (vgl. dazu Abb. 60). Ein geringfügiger HCl-Überschuß verursacht auch eine Zersetzung des zuvor gebildeten N_2H_2 -Isomeren.

C. Experimentelles

Experimentelles zu 2.2.1

Zur Darstellung von Alkalimetall-tosylhydraziden

Infolge der bekannten Basenempfindlichkeit des Tosylhydrazins²⁾ kommt für die Darstellung von Alkalimetall-tosylhydraziden nach



der Wahl des Metallierungsmittels sowie der Reaktionsführung große Bedeutung zu.

a) Zur Wahl des Metallierungsmittels:

Tosylhydrazin wurde mit einer Reihe stark basischer Lithiumsalze in Lösung umgesetzt (vgl. Tab.11) und der Erfolg über die Menge des während der Reaktion entwickelten mit flüssigem Stickstoff nicht kondensierbaren Gases ($\text{N}_2 + \text{H}_2$), sowie über den Stickstoffgehalt des erhaltenen festen Reaktionsprodukts beurteilt. Dabei wurden äquivalenten Mengen der Reaktanden bei der in der Tab. angegebenen Temperatur am Hochvakuum (Gabelapparat) in möglichst kleinen Portionen zur Vermeidung lokaler Basenüberschüsse zusammengegeben (je ca. 0,1 molare Lösungen) und das nach dem Abschluß der Reaktion gebildete Gas durch Toeplern gemessen (A) oder verkleinerte präparative Ansätze, wie sie im Musteransatz (S.150) beschrieben werden, durchgeführt (B). In beiden Fällen untersuchte man den gebildeten Niederschlag auf seinen Stickstoffgehalt.

Wie die Tab.11 zeigt, erwies sich $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ als das am besten geeignete Metallierungsmittel.

Tabelle 11: Zur Wahl des geeigneten Lithiierungsmittels für Tosylhydrazin

Lithiierungs- mittel	Lsm.	Vers.- typ	Temp.	Gas- menge ^{a)}	Stickstoffgehalt des Produkts	
					ber.	gef.
LiH	DMSO	B	20°	n.best.	14,58	1,31 ^{b)}
LiMe	Et ₂ O	A	-78°	140%	14,58	0,09
LiBu	Et ₂ O/Hex	A	0°	21%	14,58	11,96
LiBu	Et ₂ O/Hex	B	20°	n.best.	14,58	11,08
LiN(SiMe ₃) ₂	C ₆ H ₆	B	20°	n.best.	14,58	13,41

Bemerkungen:

a) Während der Metallierung entwickelte Molmenge Gas (N₂+H₂),
bez. auf eingesetzte Mole Tosylhydrazin

b) Nach Waschen des Produkts mit Et₂O

b) Zur Wahl des Reaktionsmediums

Das ideale Reaktionsmedium zur Darstellung von Alkalimetall-tosylhydraziden sollte inert, leicht flüchtig und für die Reaktanden, nicht jedoch für das Reaktionsprodukt MTH ein Lösungsmittel sein, sowie im Massenspektrum keine Fragmentationen bei m/e = 28 - 32 zeigen. Als geeigneter Kompromiß erwies sich (völlig toluolfreies) Benzol, mit dem Nachteil, daß es Tosylhydrazin nur schlecht löst. THF erlaubt im Gegensatz dazu eine homogene Reaktionsführung, was sich laut Tab.12 sehr günstig auswirkt. Leider läßt es sich restlos nur sehr schwer bei gleichzeitiger Produktzersetzung vom gebildeten Alkalimetall-tosylhydrazid entfernen.

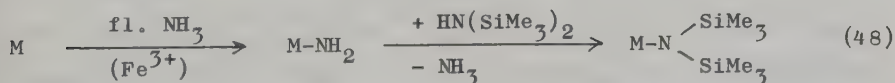
Tabelle 12: Zum Einfluß homogener Reaktionsführung auf die Qualität entstehender Alkalimetall-tosylhydrazide (vgl. Musteransatz)

Metallierungs- mittel	Stickstoffgehalt der erhaltenen Alkali- metall-tosylhydrazide (%)		
	ber.	gef. (Lsm.: Benzol)	gef. (Lsm.: THF)
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	14,58	13,41	14,43
$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$	12,48	10,88	12,41
$\text{CsN}(\text{SiMe}_3)_2$	8,80	7,89	8,61

c) Einzelheiten zur Darstellung der Alkalimetall-tosylhydrazide

Tosylhydrazin, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHNH}_2$, "TH", wurde nach Lit.¹¹¹⁾ dargestellt, wobei es günstiger war, nicht aus siedendem Wasser, sondern rasch¹¹²⁾ aus Methanol umzukristallisieren.

Alkalimetall-hexamethyldisilazane: Von den Metallierungsmitteln $\text{M-N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden Lithium- und Natrium-hexamethyldisilazan nach Lit.¹¹³⁾, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumhexamethyldisilazan in Anlehnung an Lit.¹¹³⁾ dargestellt:



Auf 10 - 30 g Alkalimetall ^{a, b)} kondensiert man bei -196°C soviel über Natrium getrocknetes Ammoniak, daß sein Volumen in flüssigem Zustand ca. 100 ml beträgt. Auf das feste NH_3 wirkt man dann einige Kristalle $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Beim Auftauen in einem $\text{CO}_2/\text{Aceton}$ -Bad bildet sich eine tiefblaue Lösung des Alkalimetalls in flüssigem Ammoniak. Beim Rühren ^{c)} hellt sich diese bei

-50°C unter Wasserstoffentwicklung innerhalb 1 - 2 Stunden zu einer blaßgrauen Lösung auf, die man unter Rühren allmählich zur Verflüchtigung des NH_3 auf Raumtemperatur kommen läßt, wobei sich erst gegen Ende zu graue, sehr dichte Krusten des Alkalimetallamids abscheiden^{d)}. Dieses überführt man mit Hilfe von abs. Toluol in die Glasfaserhülse eines Heißdampfextraktors^{e)} und füllt die Extraktorblase mit einer Mischung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und abs. Toluol (Volumenverhältnis 1 : 2), so daß Hexamethyldisilazan und Alkalimetallamid im Molverhältnis 1,1 : 1 vorliegen. Im Laufe der Extraktion löst sich der Großteil des Inhalts der Glasfaserhülse unter Ammoniakentwicklung auf (Dauer ca. 12 Stunden). Beim langsamen Abkühlen scheidet sich das gebildete Alkalimetall-hexamethyldisilazan in großen, spießigen Kristallen ab, die man isoliert und im Hochvakuum trocknet. Durch Einengen oder Kühlen des Filtrats gewinnt man eine zweite Fraktion, die nach eventuellem Umkristallisieren aus Benzol ebenfalls ein analysenreines Produkt liefert^{f)}. Alle Alkalimetall-hexamethyldisilazane, besonders die mit schwereren Alkalimetallen, zeichnen sich durch beachtliche Hydrolyseempfindlichkeit aus, worauf im Hinblick auf die weitere Verwendung zu achten ist. Die Ausbeute ist innerhalb der vorgeschlagenen Ansatzgrößen sehr gut und übersteigt 90 %.

Bemerkungen:

- a) Man setze nicht unter 5 g Alkalimetall ein. N_2 als Schutzgas ist geeignet.
- b) Kalium wird in sauberen, frisch geschnittenen Würfeln von ca. 5 mm Kantenlänge benutzt. Rb und Cs werden vorsichtig aus den Lieferampullen ausgeschmolzen. Bei Ampullen ohne Zerschlagventil^{c)} (sie sind jedenfalls vorzuziehen) kann man keine PVC-, PÄ- oder Silicongummischläuche zum Öffnen zwischenschalten.

- c) Es erwies sich als riskant, flüssige Alkalimetalle mit Teflonrührmagneten in Kontakt zu bringen. Zur Reaktionsführung sind sie jedoch brauchbar.
- d) Um die Krusten von MNH_2 lockerer abzuscheiden, kann man, sobald die Amide aus dem flüssigen NH_3 auszufallen beginnen, 50 ml abs. Toluol zugeben (untere Phase).
- e) Die Amide müssen häufig mühsam und sehr vorsichtig mechanisch abgekratzt und zerkleinert werden, ehe man sie im völlig geschlossenen System in die Extraktionshülse schwemmt.
- f) Nur bei den teuren Alkalimetallen lohnt sich eine Aufarbeitung der Mutterlaugen.

Alkalimetall-tosylhydrazide, "MTH" (Musteransätze):

1) Benzolverfahren

Zu einer gut gerührten Suspension von 10 mmol Tosylhydrazin in 150 ml abs. Benzol ^{a)} tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 10 mmol Alkalimetall-hexamethyldisilazan in mindestens 20 ml abs. Benzol mit einer Geschwindigkeit von höchstens 1 Tropfen/sec. ^{b)}. Dabei wandelt sich die ursprüngliche, eher grobkristalline Suspension des Tosylhydrazins allmählich in eine sehr feine, fast schleimige Suspension von farblosem Alkalimetall-tosylhydrazid um. Nach ca. 10-stündiger Reaktionszeit frittet man den Niederschlag ab (G3 oder G4) und wäscht mindestens fünfmal sorgfältig mit abs. Benzol ^{c)} zur Entfernung letzter Spuren von Hexamethyldisilazan. Nachdem man im Hochvakuum bei max. 25° bei einem Totaldruck von 10^{-6} Torr mehrere Stunden getrocknet hat, bewahrt man die staubfeinen, zu elektrostatischen Aufladungen neigenden Alkalimetall-tosyl-hydrazidpulver im Kühlschrank auf, wo sie sich ohne Zersetzung monatelang halten. Bei Raumtemperatur macht sich bei CsTH ein geringer Verlust an Stickstoff be-

merkbar (max. 5 % /Monat), LiTH verliert kaum 3 % Stickstoff/Monat. Die Hydrolyseempfindlichkeit von Lithium-tosylhydrazid ist relativ gering, Rubidium- und Cäsium-tosylhydrazid erfordern sorgfältige Schutzgastechnik.

Bemerkungen:

- a) Auf die oben beschriebene heterogene Reaktionsführung in Benzol kann nicht verzichtet werden, falls man völlig lösungsmittelfreie Diimine aus den Alkalimetall-tosylhydraziden gewinnen will (vgl. unten). Einzig Benzol läßt sich im HV gänzlich von den Alkalimetall-tosylhydraziden entfernen, ohne durch Wärmebehandlung die Hydrazide in unerwünschter Weise (vgl. 3.1 und 3.4) zu verändern oder sie zu erschöpfen. Auch Pentan wäre prinzipiell geeignet, stört jedoch bei den massenspektrometrischen Untersuchungen durch seine ungünstig liegenden Fragmentationen bei $m/e = 28, 29$ und 43 .
- b) Wegen der sehr geringen Löslichkeit von Tosylhydrazin in Benzol muß man in starker Verdünnung arbeiten und sehr langsam metallieren. Jede auch nur kurzzeitige Gelbfärbung der Eintropfstelle ist zu vermeiden. Sie ist offenbar ein Indiz für Zweifachmetallierung, mit der Folge, daß das gebildete Tos-NM-NHM bei der Reaktionstemperatur sofort unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Darüberhinaus ist der Zerfall von Alkalimetall-tosylhydraziden basenkatalysiert, so daß schon deshalb jeder lokale Basenüberschuß ungünstig wirkt. Daß eine Zersetzung nicht völlig vermieden werden kann, beweisen die stets etwas zu niedrig ausfallenden Stickstoffgehalte der gebildeten Alkalimetall-tosylhydrazide (siehe Tab.13), die auf eine Verunreinigung mit ihrem Thermolyseprodukt Alkalimetall-sulfinat, Tos-M, deuten.
- c) Das Waschbenzol muß völlig frei von Toluol sein.

2) THF-Verfahren

Falls Lösungsmittelreste in den Alkalimetall-tosylhydraziden (oder später im Diimin) nicht stören, kann man die Reaktion auch homogen führen: Man löst dann 10 mmol Tosylhydrazin in 200 ml abs. THF und verfährt wie oben beschrieben. Dabei fällt (mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung) das gebildete Alkalimetall-tosylhydrazid aus. Die Reaktionszeit läßt sich um ca. 40 % verkürzen. Dem Waschen mit THF folgen zwei weitere Waschungen mit Benzol.

d) Charakterisierung der dargestellten Alkalimetall-tosylhydrazide

Der C-, H- und N-Gehalt der Alkalimetall-tosylhydrazide wurde verbrennungsanalytisch bestimmt (vgl. Tab. 13). Infolge der teilweise recht hohen Metallgehalte wurden häufig nur mit Zuschlägen befriedigende C-Werte erhalten. Die Li-, Na- und K-Bestimmungen erfolgten flammenphotometrisch¹¹⁴⁾, Rb- und Cs-Gehalte wurden nach Hydrolyse der Rubidium- und Cäsium-tosylhydrazide in 0,1 n HCl durch Rücktitration überschüssiger Säure ermittelt.

Zur Frage der Struktur der Alkalimetall-tosylhydrazide vgl. Kap. 2.2.1.c .

Tabelle 13: Analysen von Tos-N(M)-NH₂ (M = Li, Na, K, Rb, Cs)

Summen- formel	Mol- masse	berechnet				gefunden			
		C	H	N	M	C	H	N	M
Li(C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ S)	192,1	43,75 44,39	4,69 4,66	14,58 13,41	3,61 3,66 ^{a)}			14,33 ^{f)} 13,35	3,65 ^{e)}
Na(C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ S)	208,2	40,35 41,24	4,32 4,27	13,45 11,70	11,04 11,28 ^{b)}	41,28	4,20	11,96	11,30 ^{e)}
K(C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ S)	224,3	37,45 38,20	4,01 4,06	12,48 10,86	17,43 17,78 ^{b)}	38,58	3,91	12,41 ^{f)} 10,88	17,75 ^{e)}
Rb(C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ S)	270,7	31,06 32,10	3,35 3,43	10,34 8,28	31,57 32,36 ^{c)}	32,16	3,36	8,27	32,25 ^{e)}
Cs(C ₇ H ₉ N ₂ O ₂ S)	318,1	26,43 26,71	2,85 2,82	8,80 7,92	41,78 42,22 ^{d)}	26,57 26,85	2,57 2,87	8,61 7,89	41,55 ^{f)} 42,10 ^{e)}

Bemerkungen:

- a) Ber. für ein Gemisch aus 92 mol% LiTH und 8 mol% Tos-Li
- b) Ber. für ein Gemisch aus 87 mol% NaTH bzw. KTH und 13 mol% Tos-Na bzw. Tos-K
- c) Ber. für ein Gemisch aus 80 mol% RbTH und 20 mol% Tos-Rb
- d) Ber. für ein Gemisch aus 90 mol% CsTH und 10 mol% Tos-Cs
- e) Dargestellt in Benzol
- f) Dargestellt in THF

e) Darstellung deuterierter Alkalimetall-tosylhydrazide MTH-d₂

a. Trideutero-tosylhydrazid, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{N}_2\text{D}_3$ (TH-d₃)

Apparative Voraussetzungen: An der 1. Falle einer üblichen HV-Anlage hängt über ein 40 cm langes Sublimationsrohr mit Hahn ein 250 ml Zweihalskolben (1 x NS 14,5, 1 x NS 29) mit Magnetührfisch. Im Inneren des Sublimationsrohres befindet sich am unteren Ende ein lockerer Bausch aus Quarz(!)-wolle. Man füllt in den Kolben ca. 2,5 ml D₂O, friert mit flüssigem Stickstoff ein, evakuiert, schließt den Sublimationsrohrhahn, taut auf und verteilt den Wasserdampf mit einer Flamme. Nach 5 Minuten treibt man D₂O in die Falle und pumpt es anschließend weg. Nach gründlichem Ausheizen von Kolben, Rohr und Falle füllt man unter Schutzgas erneut 2,5 ml D₂O ein und wiederholt die Prozedur noch zweimal. Es ist wichtig, besonders die Schliffe sorgfältig auszuheizen. Ganz entsprechend verfährt man mit allen im Zusammenhang mit TH-d₃ und MTH-d₂ benutzten Apparaturen.

Deuterierung von Tosylhydrazid^{a)}: In den Kolben füllt man 50,0 mmol (9,3 g am HV getrocknetes Tosylhydrazid, ca. 50 ml abs. THF und 7,5 ml D₂O, rührt nach völliger Auflösung von TH 30 min und zieht dann unter Rühren das THF/D₂O/H₂O-Gemisch bei allmählich steigendem Vakuum ab^{b)}. Unter den beschriebenen Verhältnissen und mit D₂O von 99,99 % Gehalt erreicht der Deuterierungsgrad nach der dritten Behandlung 99%, man wird also sicherheits halber vier Deuterierungsschritte durchführen (ber. Gehalt 99.9%). Zwischen den einzelnen Deuterierungsschritten trocknet man mindestens 2 h bei 50°C im Hochvakuum, am Ende mindestens 5 h. Eine IR-spektroskopische Qualitätskontrolle kann durch Vergleich der

in Extinktion gemessenen Valenzschwingungsbanden $\nu(\text{NH})$ und $\nu(\text{ND})$ (2538/cm gegen 3393/cm) erfolgen^{c)}. Eine Gehaltsbestimmung mittels der Massenspektrometrie ist genauer, erfordert aber eine vorherige Deuterierung des Geräts (vgl. Bem. d)). Das deuterierte Tosylhydrazid ist infolge seiner schlechten Löslichkeit in Wasser und der damit zusammenhängenden Hydrophobie in Substanz unter Schutzgas leicht handzuhaben.

b. Alkalimetall-deutero-tosylhydrazide, MTH-d₂:

Die Darstellung von MTH-d₂ erfolgt analog der oben beschriebenen Darstellung von Alkalimetall-tosylhydraziden mit dem Unterschied, daß vor der Umsetzung die Darstellungsapparatur und die dazugehörige Arbeitsfalle in der beschriebenen Weise sorgfältig deuteriert und wieder getrocknet werden müssen; das nämliche gilt selbstverständlich für die zur Isolierung benutzte Fritte, Auf die Wasserfreiheit der Lösungsmittel und Waschflüssigkeiten sowie des Schutzgases ist besonders zu achten. Um keine Deuterium-Gehaltsverluste in Kauf nehmen zu müssen, ist bei der Handhabung der deuterierten Alkalimetall-tosylhydrazide eine sehr gewissenhafte Schutzgastechnik vonnöten. Nach massenspektrometrischer Untersuchung des aus LiTH-d₂ freigesetzten Thermolysegases besteht dieses aus 95 % N₂D₂, ca. 4,9 % aus N₂HD und 0,1 % aus N₂H₂^{d)}.

a) Keine andere Deuterierungsmethode hat sich bewährt. Reines D₂O löst TH nur in der Siedehitze, wobei aber Zersetzungsprodukte auftreten. So fand man schon nach 1 h bei 80°C massenspektrometrisch beachtliche Mengen von Tol-SO-S-Tol und Tol-SO₂-S-Tol (vgl. ^{2,112)}). Aus dem gleichen Grund darf man auch keine Basen zusetzen. Da eine Umsetzung mit TH-Suspensionen ohne Erfolg bleibt, muß auf das leichtflüchtige, inerte THF als Lösungsmittel zurückgegriffen werden. (Aceton reagiert und ist daher ungeeignet, vgl. ¹⁷⁹⁾).

- b) Man muß sehr darauf achten, daß die Lösungsmittel - vor allem gegen Ende zu - nicht gefrieren, da sonst das wegsublimierende Wasser Tosylhydrazid in feiner Verteilung mitreißt.
- c) Man erhält die Minimalkonzentration an TH-d₃, da durch die Fenster und die Probenzubereitung wieder etwas Protium eingeschleppt wird.
- d) Minimalwert für N₂D₂; im laufenden Betrieb ist eine völlige Entfernung von Wasserstoff (in erster Linie als Wasser) und sein Ersatz durch Deuterium in einem Massenspektrometer kaum möglich.

Experimentelles zu 2.2.2:

Thermolyseprodukte der Alkalimetall-tosylhydrazide

1) Qualitative Untersuchungen

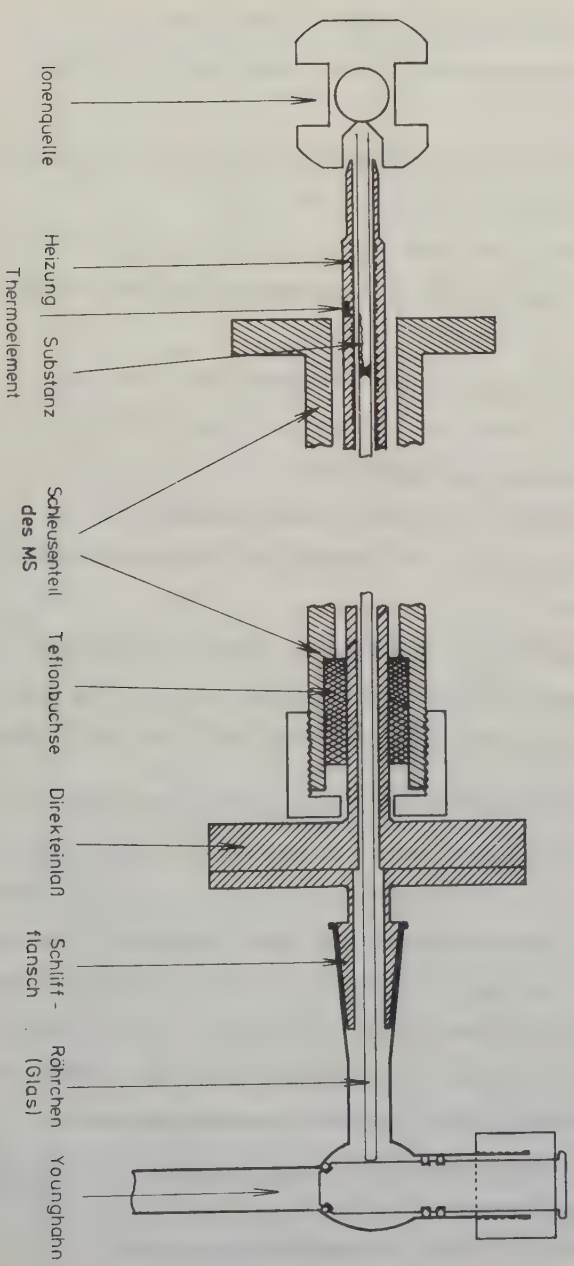
a) Flüchtige Produkte:

Zur Identifizierung der gasförmigen Produkte der Thermolyse von MTH wurden Proben der Alkalimetall-tosylhydrazide (M = Li, Na, K, Rb, Cs) im Hochvakuum des Massenspektrometers in unmittelbarer Nähe des Orts der Ionisierung erwärmt. Hierzu entwickelte man die folgend beschriebene Probenzuführung für ein Gerät CH7 (Fa. Varian), "Röhrchenmethode" (vgl. Abb.27):

Die mit Substanz gefüllten Röhrchen (Außenø: 3,5 mm, Innenø: 2,5 mm; Probenraumlänge 4,5 cm, Gesamtlänge 27 cm) werden im Inneren eines umgebauten Gaseinlasses für GC-MS-Kopplung, an dessen eines Ende ein Metallschliff (NS 14,5 Kern) angeflanscht wurde, über die Ofenschleuse des Direkteinlasses des CH7 eingeführt. Über den an den Schliff angesetzten Hahn kann man den kurzen Zeitraum vom Öffnen des Röhrchenverschlusses (z.B. Silicongummistöpsel passender Größe) bis zum Beginn des Vorvakuum pumpens an der Schleuse mit Schutzgas spülen. Mit der eingebauten elektrischen Heizung steuert man die Proben temperatur. Wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases ist auf ein mögliches Überheizen zu achten. Zur Kontrolle der Proben temperatur dient ein eingebautes Thermo element.

Abb. 27: "Röhrchenmethode" zur Aufnahme von Massenspektren empfindlicher Substanzen in unmittelbarer Nähe der Ionenquelle

Maßstab 1:2



Diese Art der Probenzuführung hat folgende Vorteile:

- Das Befüllen der Röhrchen erfolgt unter Schutzgas am Arbeitsplatz.
- Selbst stark hydrolyse- oder luftempfindliche Substanzen lassen sich in das Massenspektrometer einbringen.
- Substanz und ihr Dampf (bzw. aus ihr in Freiheit gesetzte Produkte) haben bis zum Ort der Ionisierung selbst nur Kontakt mit Glas.
- Die Weglänge bis zum Ionisierungsort beträgt nur 5 cm, ist aber noch lang genug, um ein Zerstäuben pulvriger Substanzen in die Ionenquelle hinein zu verhindern.
- Durch das Fehlen jeglicher Querschnittsverengungen wird ein Druckstau vermieden und damit die Gefahr von Sekundärreaktionen gering gehalten.

Für allgemeine Anwendungen ist zu beachten, daß der Substanzdampfdruck bei Raumtemperatur die Druckgrenze, bei der das Massenspektrometer noch arbeitet, nicht übersteigt (d.h. $<10^{-5}$ Torr).

Bereits ab durchschnittlich 25°C beginnen sich aus den MTH geringe Mengen Thermolysegas freizusetzen, was man am Ansteigen des Totalionenstroms bzw. der Einzelionenströme bestimmter Ionen erkennen kann. Für die verschiedenen MTH wurde gefunden, daß die massenspektrometrisch bestimmbaren Thermolyseeinsatztemperaturen mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls M fallen: Beispielsweise beginnt bei LiTH die Thermolyse knapp unter 30°C , bei CsTH schon bei ca. 22°C . Das Massenspektrum des durch Thermolyse von Lithium-tosylhydrazid (LiTH) erzeugten Thermolysegases ist als Beispiel in Abb.28 wiedergegeben.

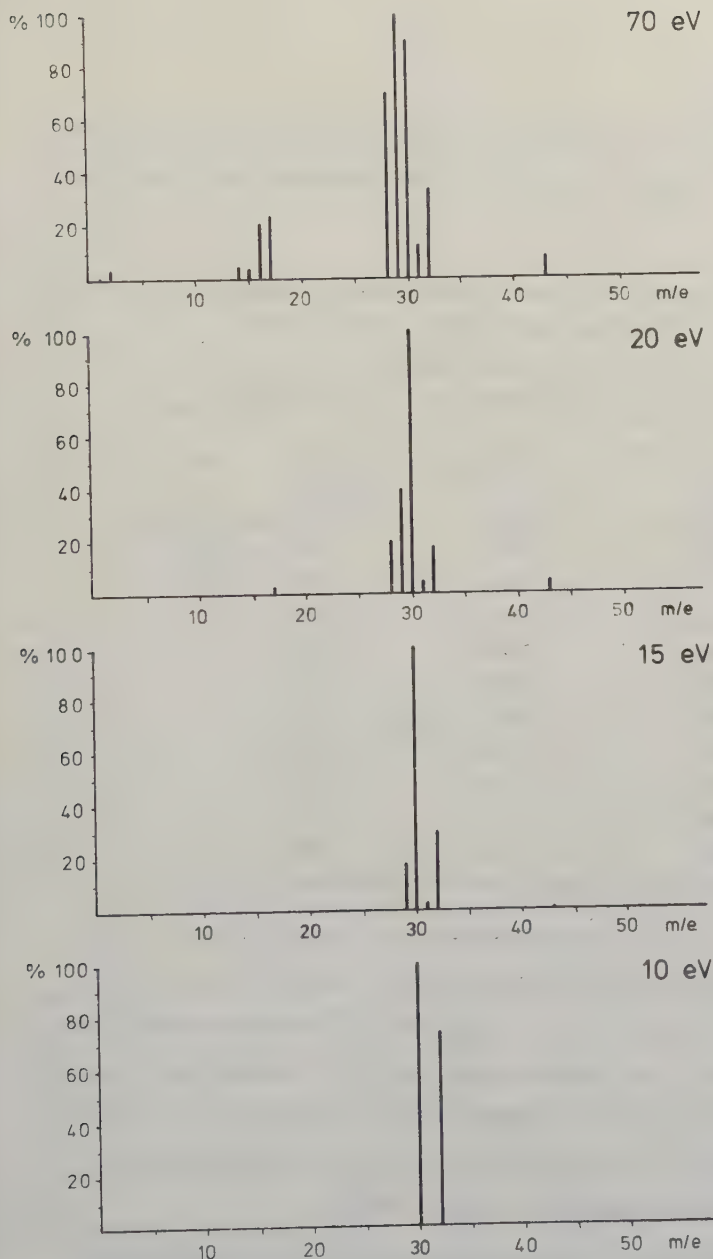


Abb. 28: Massenspektren des Thermolysegases aus LiTH bei einer Probentemperatur von 51°C , $p < 10^{-6}$ Torr; verschiedene Ionisierungsspannungen (nicht isotopengereinigt, untergrundkorrigiert)

In der Tabelle sind für das 70 eV Massenspektrum die beobachteten Intensitäten und die getroffene Zuordnung der Ionen aufgeführt.

Tab.14: Massenspektrum (70 eV) des Thermolysegases aus LiTH bei 51°C Probertemperatur; $p < 10^{-6}$ Torr

m/e	Intensität	Zuordnung
1	0.5	H ⁺
2	3.7	H ₂ ⁺
14	5.0	N ⁺ , N ₂ ⁺⁺
15	4.0	NH ⁺ , N ₂ H ₂ ⁺⁺
16	20.0	NH ₂ ⁺ , N ₂ H ₄ ⁺⁺
17	25.0	NH ₃ ⁺
28	70.0	N ₂ ⁺
29	100.0	N ₂ H ⁺
30	90.0	N ₂ H ₂ ⁺
31	13.0	N ₂ H ₃ ⁺
32	34.0	N ₂ H ₄ ⁺
42	0.6	N ₃ ⁺
43	8,5	HN ₃ ⁺

Ersichtlicherweise besteht demnach das Thermolysegas nur aus Wasserstoff, Ammoniak, Stickstoff, N₂H₂, Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure; das zu Beginn der Thermolyse noch auftretende Benzol (vgl. Darstellung der MTH) verschwindet im Laufe der Thermolyse vollständig (das Massenspektrum von Benzol enthält kein Fragmention m/e = 30). Die Zuordnung ist für alle Ionen offensichtlich (vgl. Tab.14).

Dafür, daß m/e = 30 ein Molekülion und kein mögliches Fragmention aus Hydrazin (M-2) oder HN₃ (M-13) darstellt, sprachen insbesondere folgende Gründe:

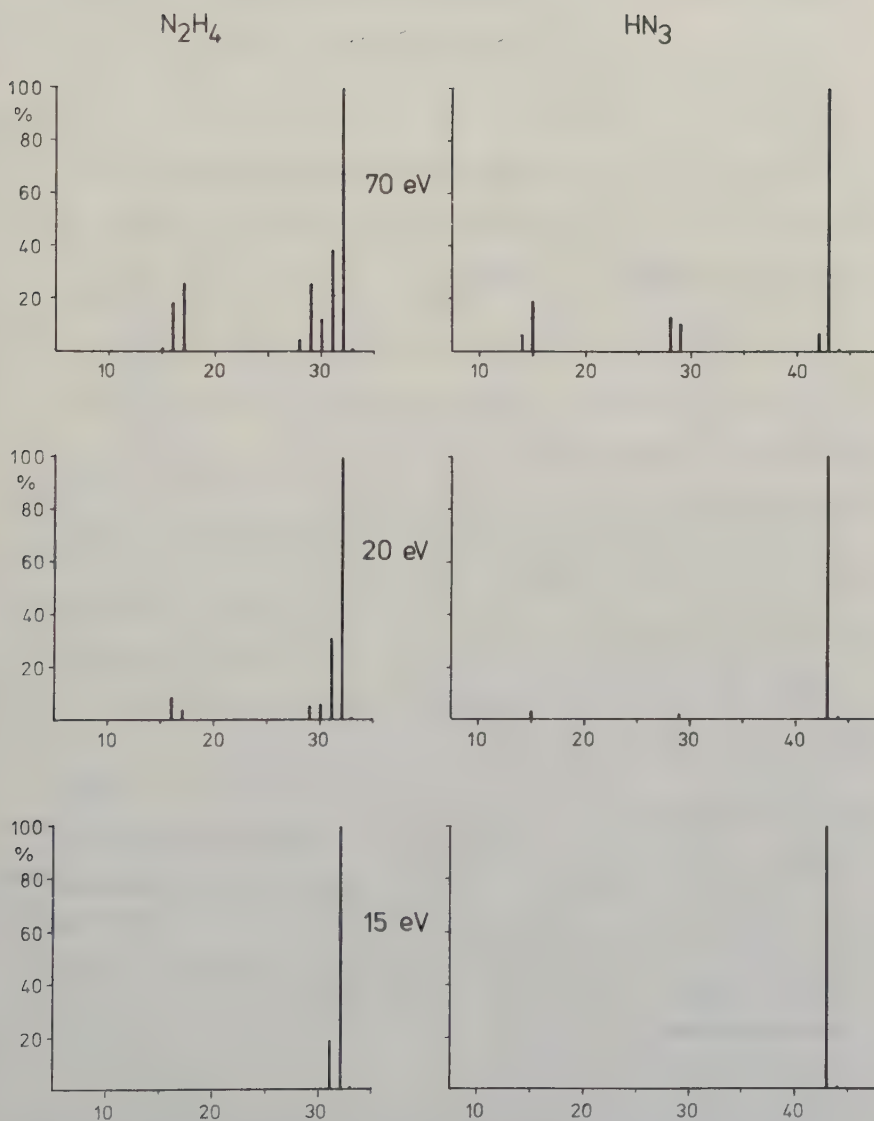


Abb.29: Massenspektren von N_2H_4 und HN_3 bei verschiedenen Ionisierungsenergien

- Mit fallender Ionisierungsspannung (vgl. Abb. 28) wird die Bildung von Molekül- vor Bruchstückionen bevorzugt (20 eV), schließlich unterbleibt eine Molekülfragmentierung. Er-sichtlicherweise verschwindet $m/e = 30$ selbst bei 10 eV nicht.
- Unter exakt gleichen Meßbedingungen wie das Thermolysegas wurden die Massenspektren wasserfreier HN_3 und abs. N_2H_4 aufgenommen (Abb. 29). Es zeigt sich, daß HN_3 selbst bei 70 eV kein Bruchstück der Masse 30 liefert. Das Ion $(M-2)^+$ aus Hydrazin tritt bei 15 eV bereits nicht mehr im Spek-trum auf (in Übereinstimmung mit Messungen seines Auftritts-potentials, siehe 3.1 und Lit.¹³⁷).
- Der in der Lit.⁸³⁾ beschriebene edelmetallkatalysierte Zer-fall von Hydrazindampf in Diimin und Wasserstoff kann durch die Art des hier verwendeten Probeneinlasses aus Glas aus-geschlossen werden, eine Reaktion an der glühenden Rhenium-kathode ebenfalls, da selbst Hydrazin unter hohen Drücken (10^{-4} Torr) bei seiner Vermessung im Massenspektrometer kei-nerlei Hinweis auf eine derartige Reaktion erbringt.
- Das im Thermolysegas vorhandene Hydrazin konnte - in einer anderen, weiter unten beschriebenen, Thermolyseapparatur - nach Durchgang durch eine auf -78°C gekühlte Falle quantita-tiv ausgefroren werden (siehe den Abschnitt c), unten), ohne daß der Peak $m/e = 30$ im dann noch verbleibenden Gas aus dem Massenspektrum verschwand.

Dafür, daß das Molekülion $m/e = 30$ auf den Stickstoffwasserstoff N_2H_2 und nicht auf andere Moleküle gleicher Masse zurückgeht, spricht eine Massenfeinbestimmung^{a)}:

Die folgende Tabelle gibt mögliche Ionen im Bereich der Masse 30 und die zu ihrer getrennten Registrierung notwendige Auflösung $M/\Delta M$ an [mit dem Massenspektrometer CH7 erreicht man (mit Spalten von 0,015 mm) eine Auflösung von $M/\Delta M$ (10% Tal) ≈ 3000]:

Ion	M	$\Delta M = M - M_{rf}$	$ (M/\Delta M)_{soll} $
NO^+	29,9980	- 0,0238	1260
H_2CO^+	30,0106	- 0,0112	2680
Rf: $N_2H_2^+$	30,0218	$\pm 0,0$	-
$C_2H_6^+$	30,0470	+ 0,0252	1190

Vermessen wurde N_2H_2 aus der Thermolyse von LiTH. Die Thermolyse liefert neben N_2H_2 Stickstoff und Hydrazin, die zusammen mit dem Untergrund (CO , C_2H_4 und O_2) bequem als Kontroll- und Eichsubstanzen verwendbar sind. Zuerst wurde das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers beim Triplett $m/e = 28$ (CO , N_2 , C_2H_4) und Dublett $m/e = 32$ (O_2 , N_2H_4) kontrolliert und optimiert sowie das Verhältnis von Massendifferenz ΔM zu Peakabstand a bei const. Papiervorschub bestimmt. Dies ist nötig, weil der Magnetscan des Geräts quasilinear steigt, d.h. der Peakabstand a für gleiche Massendifferenzen ΔM mit steigendem M sinkt. Die folgende Tabelle stellt die notwendige und die tatsächlich erreichte Auflösung sowie das gemessene Verhältnis $\Delta M/a$ für die Peakgruppen bei $m/e = 28$ und 32 zusammen.

a) Dabei handelt es sich um ein "Notverfahren", da ein zu diesem Zweck üblicherweise zu benutzendes Gerät zum "peak matching" nicht zur Verfügung stand.

Ion	M	$\Delta M = M - M_{Rf}$	$ (M/\Delta M)s $	gemessenes			$\Delta M/a$ (ME/cm)
				a (cm)	b (cm)	$M/\Delta M$	
CO^+	27.9949	-0.0113	2478				
Rf: N_2^+	28.0062	± 0.0	-	-	1.5		
$C_2H_4^+$	28.0313	+0.0251	1116	4.1	-	3050	$6.12 \cdot 10^{-3}$
O_2^+	31.9898	-0.0477	672	6.3	-	3024	$7.57 \cdot 10^{-3}$
Rf: $N_2H_2^+$	32.0379	± 0.0	-		1.4		
Mittelwert: $6.845 \cdot 10^{-3}$							

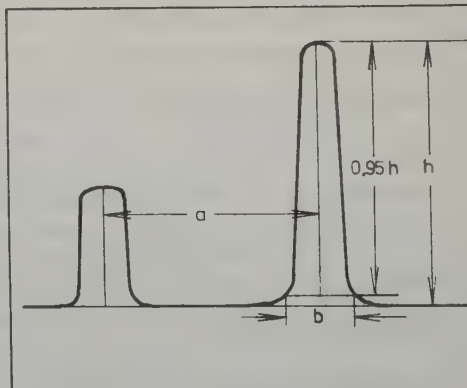
Für Massendifferenzen unter einer Masseneinheit errechnet sich das vom Gerät tatsächlich erreichte Auflösungsvermögen nach der Beziehung¹¹⁷⁾

$$\frac{M}{\Delta M} \quad (10\% \text{ Tal}) = \left| (M/\Delta M)_{\text{soll}} \right| \cdot \frac{a}{b} \quad (49)$$

worin $(M/\Delta M)_{\text{soll}}$ das rechnerisch notwendige Auflösungsvermögen, a den Abstand der beiden Peakmitten und b die Breite des intensiveren Peaks in 5 % seiner Höhe bedeuten (vgl. nebenstehende Abbildung).

Das tatsächlich erreichte Auflösungsvermögen erwies sich als

ausreichend, das mögliche Quartett bei $m/e = 30$ zu trennen. Indessen bestand es nur aus zwei Peaks sehr unterschiedlicher Intensität, von denen der bei höherer Masse liegende, kleinere sich nach Einlaß von Erdgas als Äthan identifizieren ließ. Der



Mittelwert der Abstände a des Äthanpeaks von dem zu vermessen-
den N_2H_2 -Peak betrug 3,65 cm. Da das Verhältnis $\Delta M/a$ im Be-
reich $m/e = 30 \quad 6,845 \cdot 10^{-3}$ Masseneinheiten/cm beträgt, ent-
spricht der Abstand a hier 0,02498 ME. Die Masse des fragli-
chen Ions beträgt demnach $30,0470 - 0,02498 = 30,022$ ME, wo-
mit bewiesen ist, daß die Zusammensetzung des Ions $m/e =$
 $30 \quad N_2H_2$ ist. Der Fehler^{b)} ist mit $\pm 0,005$ ME sicher nicht zu
klein angesetzt.

b) Die hier vorgestellte Methode wird in ihrer Genauigkeit
(bei ausreichender Auflösung) begrenzt durch Geschwindig-
keitsfehler des Papiervorschubs und des Magnetscans.

b) Feste Produkte der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide

Der feste, im HV nicht flüchtige und daher nur auf klassischem Wege identifizierbare Rückstand der Thermolyse der MTH stellt Alkalimetall-p-toluolsulfinate, $H_3C-C_6H_4-SO_2(M)$ dar. Die Verbindungsschmelzpunkte liegen über $340^{\circ}C$. Die Zusammensetzung der in Wasser löslichen, in aprotischen Lösungsmitteln unlöslichen farblosen Verbindungen folgt aus den Analysenwerten (vgl. Tab.15).

Tabelle 15: Analysen von Tos-M (M = Li,Na,K,Rb,Cs)

Summen- formel	Mol- Masse	berechnet				gefunden			
		C	H	N	M	C	H	N	M
Li(C ₇ H ₇ O ₂ S)	162.1	51.80	4.32	0.0	4.28	51.48	4.38	0.06	4.30 ^{a)}
Na(C ₇ H ₇ O ₂ S)	178.2	47.15	3.93	0.0	12.91	46.64	3.98	0.02	12.95 ^{a)}
K(C ₇ H ₇ O ₂ S)	194.3	43.23	3.60	0.0	20.12	42.46	3.37	0.14	20.10 ^{a)}
Rb(C ₇ H ₇ O ₂ S)	240.7	34.93	2.93	0.0	35.51	34.11	3.02	0.07	- ^{b)}
Cs(C ₇ H ₇ O ₂ S)	288.1	29.18	2.45	0.0	46.13	28.76	2.56	0.11	- ^{b)}

Bem.: a) flammenphotometrisch¹¹⁴⁾

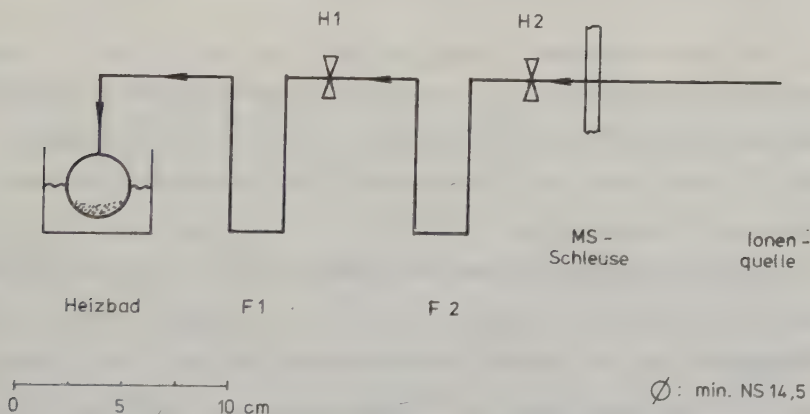
b) aus Geräte-technischen Gründen flammenphotometrisch nicht möglich, Säure-Base-Titration wegen fehlender Hydrolyse nicht ausführbar

Verglichen mit den Schwingungsspektren der Alkalimetall-tosylhydrazide fällt das völlige Fehlen von Absorptionen im Bereich der NH-Valenz-Schwingungen (3600 bis 3000/cm) sowie typischer NH-Beugeschwingungen (z.B. δ_{NH_2} um 1600/cm) auf.

c) Isolierung von N_2H_2

Das Problem der Abtrennung von N_2H_2 aus dem Thermolysegas wurde unter konsequenter Zuhilfenahme der Massenspektrometrie gelöst. Hierzu baute man an den oben beschriebenen Direkteinlaß des Massenspektrometers eine Miniaturthermolyseapparatur (Abb.30) an, die es erlaubte, das Thermolysegas außerhalb des Massenspektrometers unter variablen Bedingungen darzustellen und gleichzeitig das Reaktionsergebnis massenspektrometrisch zu beobachten.

Abb.30:Apparatur (Schema) für Untersuchungen zur Isolierung von N_2H_2 ; "Miniatur-Darstellungsapparatur"



Mit der abgebildeten Apparatur, deren Konzeption die Idee zu grunde lag, das Gasgemisch durch fraktionierte Kondensation zu trennen, gelang die Reinigung des Diimins von allen Begleitprodukten in folgender Weise:

Kühlung der Falle F1 auf $-78^{\circ}C$ (Aceton/Trockeneis) hält das Hydrazin (eben noch) quantitativ^{a)} und darüberhinaus Stickstoff-

- a) Eine noch tiefere Kühlung kann, abgesehen von den steigenden experimentellen Problemen, auch aus chemischen Gründen nicht empfohlen werden [vgl. in diesem Teil 2)b)]

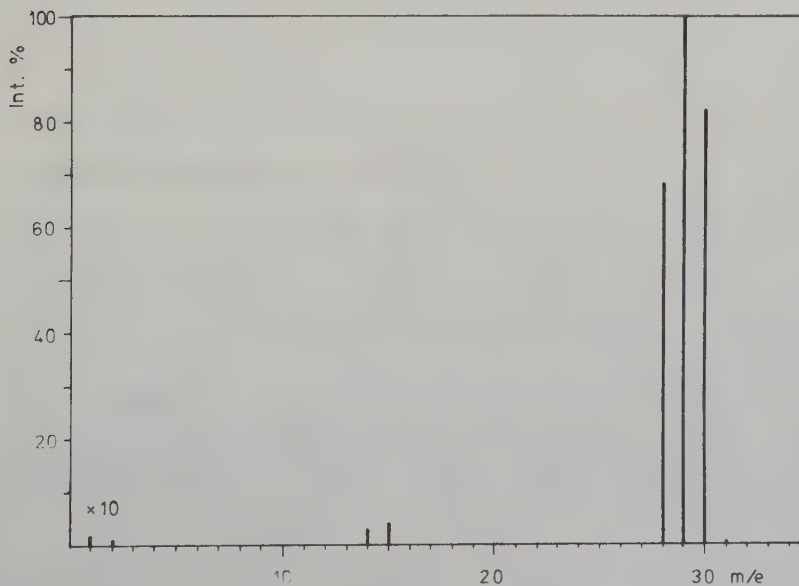
wasserstoffsäure in Form von Hydraziniumazid (ohne Schwierigkeiten) zurück. Das Thermolysegas enthält dementsprechend nach Durchgang durch die -78°C -Falle nur mehr Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak und N_2H_2 . Zusätzliche Kühlung der Falle F2 auf -196°C mit flüssigem Stickstoff hält N_2H_2 quantitativ zurück. Das Thermolysegas enthält demnach nach Durchgang durch die auf 77 K gekühlte Falle nur mehr Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak (der Partialdruck von NH_3 im Thermolysegas darf dabei 10^{-6} Torr nicht übersteigen (Dampfdruck von NH_3 bei 77 K), was sich durch Steuerung des Thermolysegas-Totaldrucks über die Thermolysetemperatur leicht erreichen läßt).

Wie oben mitgeteilt, wird in der 77 K-Falle F2 das im Thermolysegas vorhandene H_2N_2 zurückgehalten, was sich auch durch das Auftreten eines gelben Belages in der Falle F2 bemerkbar macht. Subtrahiert man die Massenspektren des Thermolysegases ohne und mit Kühlung der Falle F2 auf 77 K voneinander, so erhält man das Massenspektrum des mit Hilfe dieser Apparatur in der Falle isolierten N_2H_2 , wie es in der folgenden Abb.31 wiedergegeben ist. Es gleicht dem Spektrum, das man erhält, wenn man das Massenspektrum des Thermolysegases aus LiTH im Röhrchen (vgl. Abb.28) rechnerisch von HN_3 , N_2H_4 und NH_3 reinigt.

Tabelle 16: 70 eV-Massenspektrum von Diimin aus LiTH
($p=10^{-6}$ Torr) als Differenz der Massenspektren des
Thermolysegases vor und nach der 77 K-Falle

m/e	Intensität	Zuordnung
1	0.2	H^+
2	0.1	H_2^+
14	3.0	N^+, N_2^{++}
15	4.0	$NH^+, N_2H_2^+$
28	68.0	N_2^+
29	100.0	N_2H^+
30	82.0	$N_2H_2^+$

Abb. 31: Massenspektrum (70 eV) von N_2H_2 aus LiTH, erhalten als
Differenz der Massenspektren des Thermolysegases vor
und nach Durchgang durch die 77 K-Falle



Ob das gelbe Kondensat in der Falle F2 tatsächlich N_2H_2 darstellt, d.h. ob die im Thermolysegas vorhandenen N_2H_2 -Moleküle auch ein 77 K-Kondensat bilden, das ausschließlich aus N_2H_2 besteht, wurde durch folgende Experimente geprüft:

Untersucht man bei 77 K den Gasraum über der Falle F2 separat (Hahn H1 geschlossen), so findet man erwartungsgemäß keine Molekülen $N_2H_2^+$ ($m/e = 30$), aber auch keinen Wasserstoff, Ammoniak und Stickstoff ($m/e = 2, 17$ und 28) (von den möglichen Thermolyseprodukten sind nur diese bei 77 K flüchtig, also nachweisbar). Aus den Befunden folgt, daß das gelbe Kondensat bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs metastabil ist, was zur Folge hat, daß N_2H_2 nur noch im Verlaufe des Einkondensierens selbst in der Falle F2 reagieren bzw. sich zersetzen kann.

Das IR-Spektrum des Kondensats bei 77 K enthält keine Absorptionen, die für die Thermolyseprodukte N_2H_4 , HN_3 oder NH_3 charakteristisch sind (Vergleich mit Tieftemperatur-IR-Spektren dieser Verbindungen unter vergleichbaren Bedingungen). Daraus ergibt sich (neben dem Beweis, daß die oben beschriebene Trennmethode erfolgreich ist), daß das 77 K-Kondensat bei dieser Temperatur sich nicht ohne Entwicklung von N_2 und/oder H_2 in N_2H_4 , HN_3 oder NH_3 zersetzt. Bandenzahl und Bandenform deuten auf symmetrisch-gebaute Moleküle hin, die keinesfalls ungeordnete, in ihrer Stärke sehr verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese Beobachtungen sprechen erfahrungsgemäß gegen Substanzgemische. (vgl. Kap. 3.4).

Das gelbe Kondensat ist ungewöhnlich thermolabil: Bereits kurze Zeit nach dem Entfernen des flüssigen Stickstoffs verschwindet die gelbe Farbe. Untersucht man die Produkte der Thermolyse bei

Raumtemperatur qualitativ-massenspektrometrisch, findet man H_2 , NH_3 , N_2 , N_2H_4 und HN_3 , also außer N_2H_2 alle Produkte der Salzthermolyse [vgl. in diesem Teil 1)a)]; bestimmt man die Molmengen jedes Thermolyseprodukts durch klassische quantitative Analyse [Einzelheiten dazu vgl. 4.1.1.b)], erhält man für die Summe aller Produkte ein Stickstoff-Wasserstoff-Verhältnis von 1,0:1,0 (Fehler: $\pm 0,02$). Daraus folgt, daß das gelbe, thermolabile Kondensat die Summenformel $(\text{NH})_x$ besitzen muß.

Erhöht man die Temperatur der 77 K-Falle langsam (als wirksames "Verzögerungsmittel" bedient man sich beim Aufwärmen zwischen 77 K und 195 K der relativ hohen Wärmekapazität festen Kohlendioxids, das als Pulver auf 77 K gekühlt, an die Stelle des flüssigen Stickstoffs tritt) und untersucht fortwährend die Zusammensetzung des freiwerdenden Gases massenspektrometrisch (am besten durch rasche Spektrenaufnahme mittels Lichtpunktschreibern), so findet man während eines bestimmten Temperaturintervalls die Molekülonen N_2H_2^+ ($m/e = 30$) (vgl. die Abb.32). Dieser Befund muß als starkes Indiz dafür gewertet werden, daß das Kondensat in der Falle F2 tatsächlich aus $(\text{NH})_2$ besteht. Wie aus der Abb. weiter hervorgeht, ist die sich durch Stickstoff ($m/e = 28$) bemerkbar machende Thermolyse stets eine (erfolgreiche) Konkurrenzreaktion zur N_2H_2 -Sublimation. So lassen sich erst ab ca. 103 K (-170°C) bei ca. $7 \cdot 10^{-7}$ Torr erste Spuren von N_2H_2 im Gas nachweisen, während man schon ab 94 K (-181°C) Stickstoff findet [Thermolyseeinsatztemperatur; Einzelheiten dazu vgl. 4.1.1.a)]. Auch das gefundene Temperaturintervall innerhalb dessen N_2H_2 absublimiert (103 - 130 K) deutet darauf, daß in dem

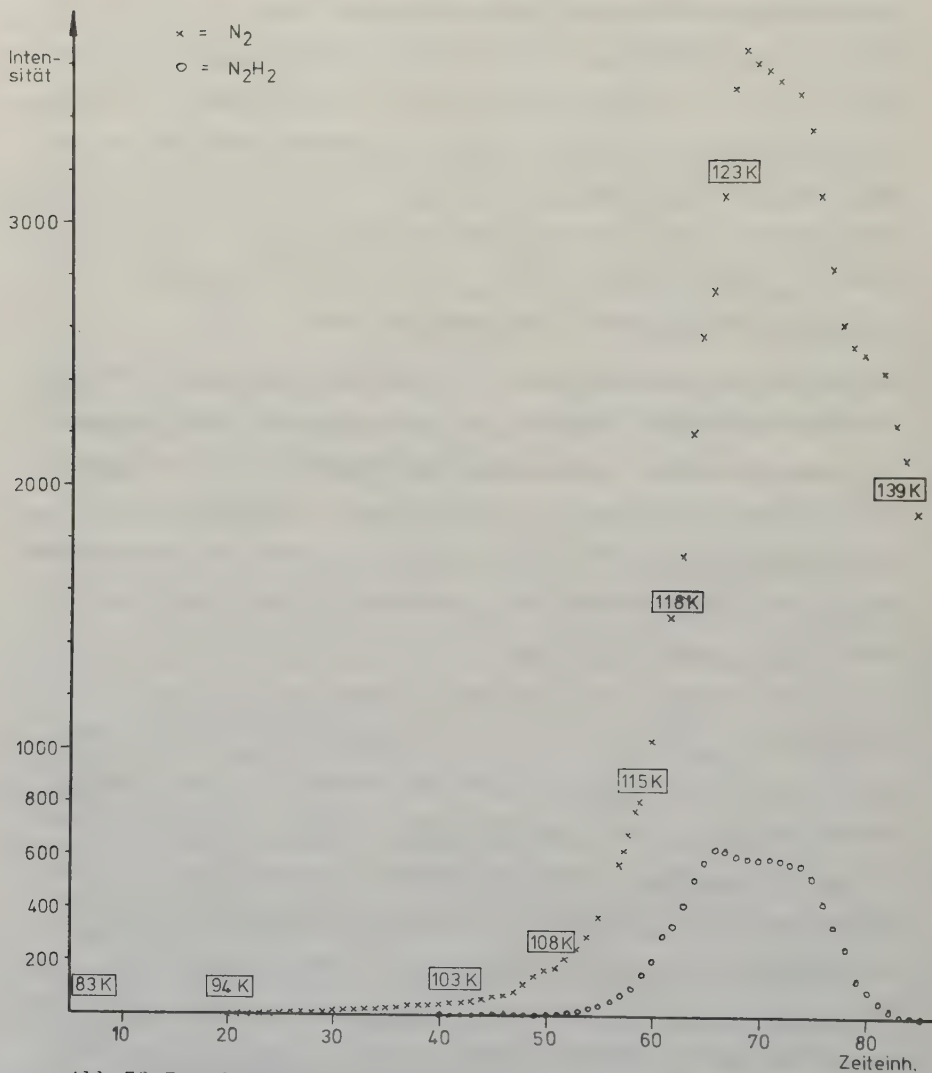


Abb. 32: Zur Sublimation von N_2H_2 : massenspektrometrisch bestimmte Mengen an N_2 und N_2H_2 im Gasraum in Abhängigkeit von der Temperatur

gelben Kondensat $(\text{NH})_2$ vorliegt, da Moleküle $(\text{NH})_x$ ($x > 2$) erst bei wesentlich höheren Temperaturen sublimieren (vgl. z.B. die Sublimationstemperatur des farblosen Tetrazens $(\text{NH})_4$: $-15^\circ\text{C}/10^{-3}\text{T}$). Zudem müßten aufgrund der Massenspektren der Sublimationsprodukte alle evtl. in der Falle F2 gebildeten Stickstoffwasserstoffe $(\text{NH})_x$ ($x > 2$) bei ihrer Sublimation vollständig in N_2H_2 und dessen Thermolyseprodukte zerfallen, da weder ihre Molekulationen M^+ noch ihre Fragmentionen $(\text{M}-1)^+$ gefunden werden. Die höchste belegte Masse ist $m/e = 30$, bis bei 195 K (-78°C) N_2H_4 aufzutreten beginnt.

Zur Darstellung von N_2H_2 in präparativem Maßstab (mmol-Mengen) wurde die in der Abb.33 wiedergegebene Apparatur benutzt. In ihr erfolgte die Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), die Abtrennung der Nebenprodukte und die Isolierung des Diimins.

Zwischen den Thermolysekolben (100 ml, NS 29) und die Kühlschlange (Länge 1,60 m) schaltet man einen Hahn H1, der die wiederholte Benutzung des selben Salzes erleichtert. An den Ausgangshahn H2 der Kühlschlange schließt sich ein doppelwandiges Vakuummantelgefäß mit einem Kühlfinger (Fingerlänge: 13 cm $\varnothing$: 22 mm; wirksame Kühlfläche 95 cm²) an. Der Hahn H3 trennt von dem folgenden Hochvakuumumpenteil. Dieser trägt (außer den für die Bedienung üblicherweise nötigen Hähnen) einen Meßkopf für den Druckbereich 10^{-7} bis 10^{-3} Torr (Penning oder Ionisationsvakuummeter), einen Anschluß zur Verbindung der gesamten Appa-

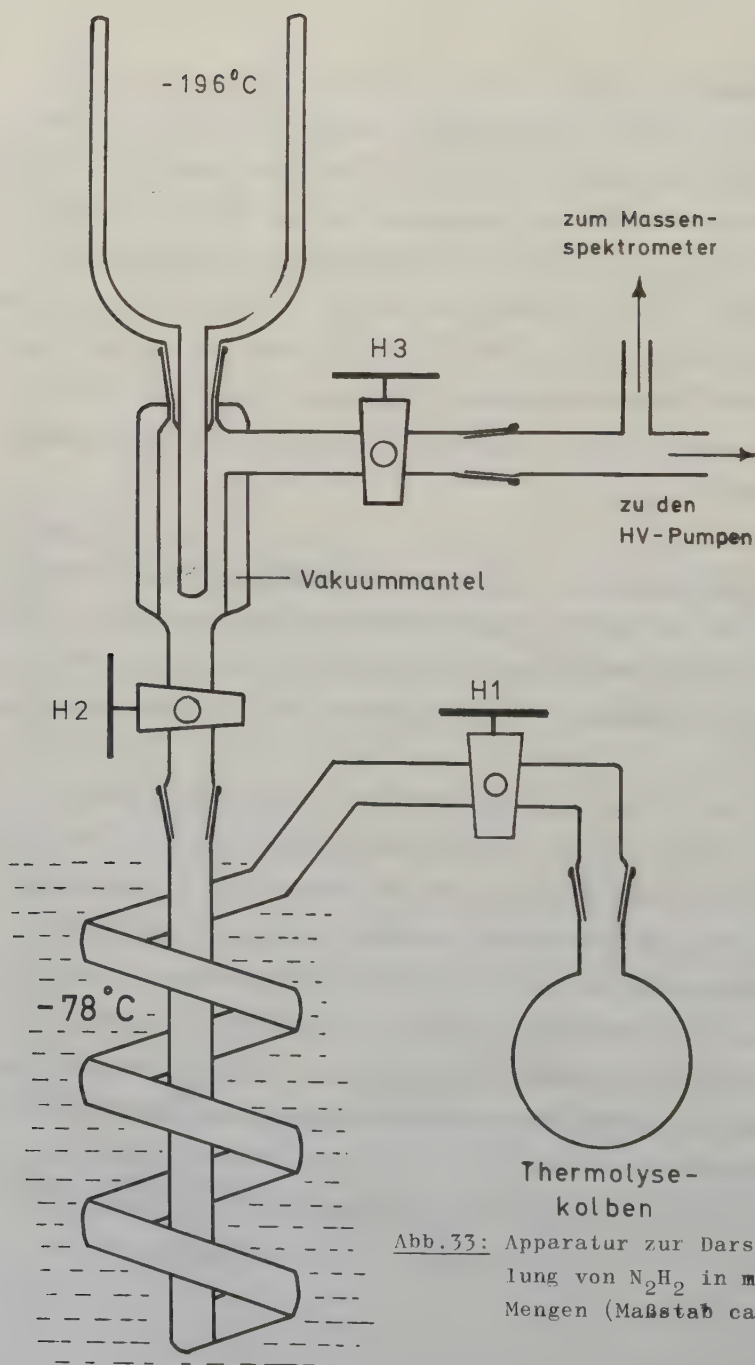


Abb. 33: Apparatur zur Darstellung von N_2H_2 in mmol-Mengen (Maßstab ca. 1:5)

ratur mit einem Massenspektrometer ^{a)}, bei Quecksilberdiffusionspumpen) zwei Schutzfallen, eine bis zwei möglichst leistungsfähige HV-Pumpen (am günstigsten in Boosteranordnung) und eine zweistufige Vorvakuumölpumpe. Zur Erreichung bestmöglicher Saugleistungen muß die Apparatur sehr kompakt und mit Glasröhren großer Querschnitte gebaut sein. Wünschenswert ist eine effektive Saugleistung von 25 Torr/l·sec an H₃. Aus Gründen der leichteren Bedienbarkeit wurden fettfreie Hähne System Young, (Öffnung 20 und 25 mm) eingesetzt, die engste Stelle mißt 20 mm im Durchmesser (Kühlschlange); Mindestschliffgröße: NS 29; als Fette sind geeignet: in der Nähe des Kühlfingergefäßes Apiezon H, sonst Apiezon M (beide Fa. Edwards) oder Lithelen (Fa. Leybold).

Durchführung: Zuerst befüllt man den Thermolysekolben mit einer für mehrere Ansätze ausreichenden Menge Alkalimetall-tosylhydrazid, evakuiert sehr vorsichtig (die Salze stauben leicht) und setzt Kolben und Hahn H1 an den Kühlschlangeneingang. Nun evakuiert man die gesamte Apparatur, öffnet H1, prüft sorgfältig auf Dichtigkeit und verfolgt mit dem gekoppelten Massenspektrometer das Fallen des Benzolgehalts im Thermolysegas bei einer Salztemperatur von ca. 40°C. Wurden die Salze in der bei ihrer Darstellung [vgl. 2.1.c)] beschriebenen Weise vorbehandelt, ist der Lösungsmittelgehalt für präparative Zwecke nach

^{a)} Dabei handelt es sich um eine rasch auf- und abbaubare Koppelung (Querschnitt NS 14,5) zwischen der HV-Anlage und dem Massenspektrometer (unter Anlehnung an das in der Abb. 27 gezeigte Einlaßprinzip, vgl. auch Abb. 39), die ohne wechselseitige Belüftung eines Teils eine einfache Möglichkeit zur Überprüfung der Gaszusammensetzung in der HV-Anlage bietet, ohne daß der Totaldruck hier und im Spektrometer gleich sein muß.

ca. 4 h klein genug ^{a)}. Der Druck sollte nun im 10^{-5} Torr-Bereich liegen. Nach dem Abkühlen des Salzes auf Raumtemperatur heizt man die gesamte Apparatur einschließlich der ersten Schutzfalle mehrmals aus. Ist der Druck $<10^{-5}$ Torr geworden, kühlt man die Schlange mit einer breiartigen Mischung aus Trockeneis und Aceton während 10 Minuten nur im unteren Drittel und erhöht dann den Kühlmittelstand über die oberen Schlangenwindungen. Hat der Druck 10^{-6} Torr erreicht, füllt man die zweite Schutzfalle und den Kühlfinger mit flüssigem Stickstoff und beginnt das Salz bei völliger Dunkelheit so zu heizen, daß der Druck (hinter dem Kühlfinger gemessen) $2 \cdot 10^{-4}$ Torr nicht übersteigt ^{b)}. Die Salztemperatur hängt dabei von der Pumpensaugleistung, der Salzart und -menge und dem Erschöpfungszustand der Salze ab; sie sollte jedoch 130°C nicht übersteigen.

Mit der beschriebenen Apparatur konnten aus LiTH bis zu 0,1 mmol Diimin pro Stunde gewonnen werden ^{c)}. Es schlägt sich am Kühlfinger als leuchtend gelber Belag nieder.

Zur Beendigung der Darstellung läßt man zuerst das Salz auf Raumtemperatur abkühlen und schließt dann der Reihe nach die Hähne H1 bis H3. Selbstverständlich muß man während der Darstellung auf den Kühlmittelstand, besonders den Eisstand in der Schlange, achten.

a) Die massenspektrometrische Kontrolle des Lösungsmittelgehalts ist natürlich nur bei der ersten Erwärmung jeder Salzcharge nötig.

b) für LiTH; NaTH: $7 \cdot 10^{-5}$ Torr; KTH: $2 \cdot 10^{-5}$ Torr

c) Die maximal mögliche Menge ist von der Größe der Kühlfingerfläche abhängig und beträgt in diesem Falle ca. 5 mmol.

2) Quantitative Untersuchungen

a) Einfluß von Strömungsdauer und Strömungsbedingungen

In der Tab.17 werden die Zusammensetzung des Thermolysegases aus MTH, erzeugt nach der Röhrenchenmethode verglichen mit der Thermolysegaszusammensetzung bei der Darstellung in der Miniaturdarstellungsapparatur (vgl. Abb.30). Da die Thermolysetemperatur für jedes Salz auf gleichen Totaldruck eingestellt und die Pumpensaugleistung konstant war, konnten die von der Apparatur verursachten Einflüsse auf das Thermolysegas (Verweildauer in der Apparatur infolge Weglängenvergrößerung (12 fach), Prallflächen an Fallenecken und Hähnen, lokale Druckverschlechterung an der Querschnittsverengung im Ganzglaseinlaß) erkannt werden und mit der Thermolyse nach der Röhrenchenmethode, die oben angeführte Störungen weitgehend vermeidet, verglichen werden.

Tabelle 17: Thermolysegaszusammensetzung (massenspektrometrisch, 70 eV) mit unterschiedlichen Darstellungsapparaturen

Edukt	Thermolyse in	relative Peak-Höhen für m/e							N ₂ -An- stieg
		2	17	28	29	30	32	43	
LiTH	Röhrenchen	3,7	25	70	100	90	34	8,5	
LiTH	Miniapp.	3,6	25	105	100	90	30 ^{a)}	9,0	+50 %
CsTH	Röhrenchen	0,04	0,9	25,5	100	82,7	2,7	0,4	
CsTH	Miniapp.	0,04	0,9	79,5	100	82,0	1 ^{a)}	0,4	+212%

Bem.: a) Hydrazin wird (ähnlich H₂O) an den Glaswänden absorbiert, daher die Abnahme des rel. N₂H₄-Anteils.

Man erkennt an der Zunahme des prozentualen Stickstoffgehalts, daß N₂H₂ offenbar ziemlich leicht zersetzlich ist, falls die

Strömungsbedingungen sich infolge apparativer Gegebenheiten verschlechtern und daß sich N_2H_2 , erzeugt aus LiTH und CsTH offenbar unterschiedlich empfindlich verhalten, was auf möglicherweise unterschiedliche Strukturen hindeutet.

b) Einfluß der Kühltemperatur und Kühlflächengröße durchströmter Röhren auf die Zusammensetzung des Thermolysegases

Die benutzte Apparatur ähnelt der in der Abb. 30 wiedergegebenen Minidarstellungsapparatur, mit folgenden Unterschieden: 1) Rohrrinnendurchmesser: mind. 20 mm; 2) Falle F2 besteht aus einem doppelten U und hat daher die doppelte Anzahl von Knickstellen und die doppelte Kühlfläche wie F1 (wirksame Kühlflächen ca. 250 und 500 cm²); 3) die Anordnung wurde über einen neu entwickelten Einlaß (Ganzglas) unter Umgehung der Ofenschleuse des Massenspektrometers CH7 direkt auf das Gerät montiert, wobei der Rohrdurchmesser bis zum Ionisierungsgehäuse der Ionenquelle 20 mm nicht unterschreitet. Dieser Aufbau erbringt gleichbleibend gute Meßergebnisse, wenn es darauf ankommt, druckbeeinflusste Sekundärreaktionen schon vor der Messung auszuschließen (vgl. dagegen a), oben). Leider kann dieser Einlaß nur nach Belüftung von Ionenquelle, Analysator und Multiplier des Massenspektrometers angebaut werden.

Bei einer konst. Thermolysetemperatur von 50⁰C wurden die Alkalimetall-tosylhydrazide zersetzt und das Thermolysegas massenspektrometrisch auf Veränderungen beim Abkühlen der Fallen F1 und F2 von Raumtemperatur auf -130⁰C hin überprüft. Die für das Thermolysegas aus KTH erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Zusammensetzung (massenspektrometrisch, 70 eV) des Thermolysegases aus KTH in Abhängigkeit von der Temperatur und Kühlflächengröße von Kühlfällen

Temp. (°C) in		normierte peak-Höhen in %							%N ₂ -An- stieg bez. auf 20°C
F1	F2	2	17	28	29	30	32 ^{a)}	43	
klein	groß								
+ 20	+ 20	0,4	1,3	36,4	100	68,2	6,5	4,3	± 0
- 38	+ 20			36,8	100	67,5			+ 1
- 38	- 38	0,4	1,0	38,3	100	68,3	6,1	0,3	+ 5
- 60	- 38			38,1	100	68,0			+ 5
- 60	- 60			38,5	100	69,2	6,2		+ 6
- 78	- 60			38,5	100	69,0			+ 6
- 78	- 78	0,3	0,9	39,3	100	69,3	2,8	0	+ 8
-100	- 78			40,9	100	68,5			+18
-100	-100			42,9	100	68,8	0,5		+18
-130	-100			44,3	100	68,3			+22
-130	-130	0,4	0,9	45,0	100	68,4	0,4	0	+24

Bem.: a) Die Hydrazinwerte fallen infolge des ausgeprägten Memoryeffekts dieser Substanz (vgl. Wasser) nur verzögert ab. Um korrekte Hydrazinwerte zu erhalten, darf man nur von kleineren zu größeren Gehalten gehen, was hier nicht möglich ist.

Man entnimmt der Tabelle, wie zunehmende Kühlflächen und abnehmende Temperatur den Stickstoffgehalt, also die N₂H₂-Zersetzung erhöhen. Bis -78°C ist offenbar die Kühlfläche der bestimmende, aber nicht sehr wesentliche Zersetzungsfaktor^{b)}, unter -78°C

b) Wie stark indessen die Einwirkung sehr langer auf -78°C gekühlter Flächen auf das Thermolysegas aus KTH ist, zeigt ein Anstieg des Stickstoffs um +55% beim Durchströmen einer 6,50 m langen Kühlschlange. Daß dabei durch den unvermeidbaren Druckabfall ein zusätzlicher Effekt eingeschlossen ist [vgl. a)], kann nicht ausgeschlossen werden.

dominiert der Temperatureinfluß, und der Zersetzungsanteil wächst beträchtlich [vgl. die Bemerkung bei der Thermolysegasreinigung in diesem Teil 1)c)]. Prinzipiell ähnliches Verhalten zeigt das Thermolysegas aller Salze MTH, jedoch beobachtet man graduelle Unterschiede:

Kühlbad- temperatur	N ₂ -Anstieg im MTH-Thermolysegas bezogen auf Raumtemperatur		
	LiTH	KTH	CsTH
- 78°C	+ 6%	+ 8%	+33%
-130°C	+22%	+24%	n.b.

Diese Unterschiede erscheinen im Zusammenhang mit der Isomerenfrage von Bedeutung.

c) Einfluß des Alkalimetalls M in MTH auf die Zusammensetzung der Thermolysegase

Die nach der Röhrenchenmethode aus den Alkalimetall-tosylhydraziden MTH (M = Li, Na, K, Rb, Cs) freigesetzten Thermolysegase wurden bei solchen Thermolysetemperaturen erzeugt, daß sich im Massenspektrometer möglichst gleiche Totalionenströme ergaben. Der Substanztotaldruck lag in jedem Fall unter 10^{-6} Torr. Zur Vermessung gelangten jeweils frisch dargestellte, eben lösungsmittelfreie Salze MTH.

Es ergeben sich laut Abb.34 signifikante Unterschiede in Hydrazin-, Ammoniak-, Stickstoff- und Stickstoffwasserstoffsäuremengen relativ zur Diiminmenge im Thermolysegas. Offenbar findet im Verlauf der Diiminfreisetzung bereits im Salz Thermolyse eines Teils des Diimins statt. Diese Reaktionen nehmen mit größerer wer-

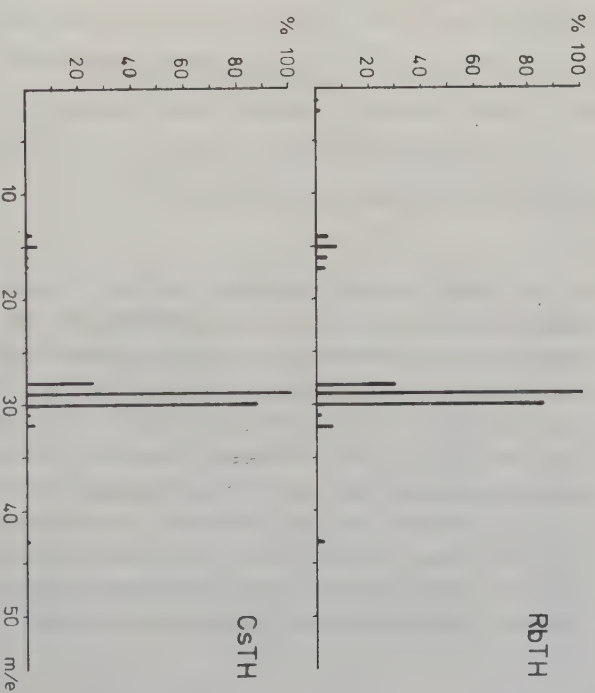
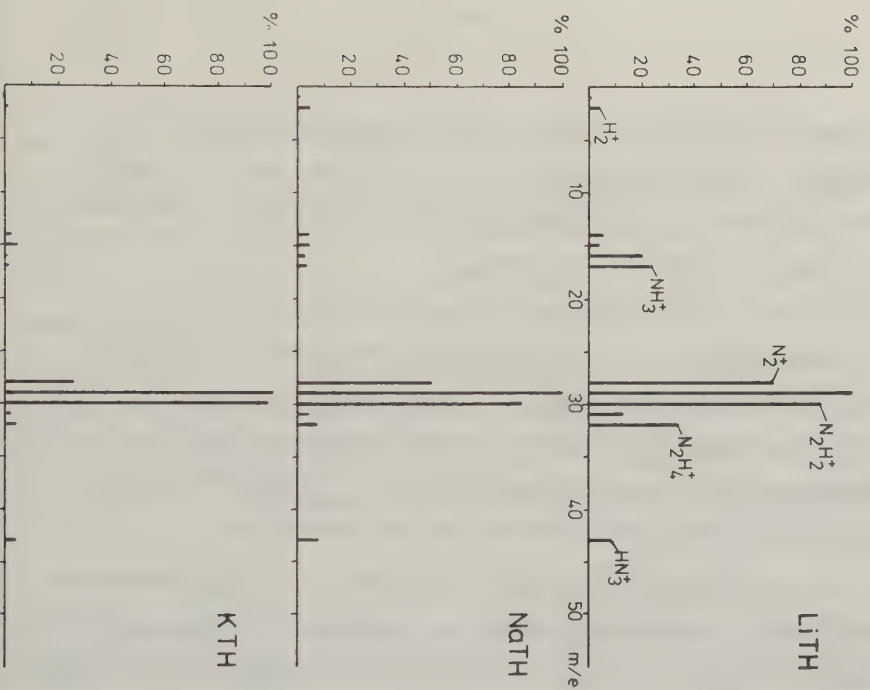


Abb. 34: Massenspektren (70 eV) der aus LiTH, NaTH, KTH, RbTH und CsTH unter gleichem Totaldruck freigesetzten Thermolysegase

dendem Metallatom ab. Zusätzlich beobachtet man im Falle des aus KTH erzeugten Thermolysegases ein von den aus den anderen Salzen freigesetzten Thermolysegasen abweichendes Verhältnis der Peaks $m/e = 29$ und $m/e = 30$.

Infolge der unbekannten Ionisierungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen bei der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide entstehenden Produkte ist ein exakter Schluß von den relativen Peak-Höhen auf die quantitative Zusammensetzung des Thermolysegases nicht ohne weiteres erlaubt ^{a)}. Deshalb wurde das Thermolysegas auch chemisch-analytisch untersucht.

Da auch apparative Parameter (Rohrlängen und -querschnitte, Kühlflächen, Druckgradienten in der Apparatur, Pumpensaugleistung) - wie oben dargestellt - nicht ohne Einfluß auf das Thermolysegasgemisch bleiben, wurden für diese Untersuchung Bedingungen gewählt, die für eine präparative Diimindarstellung geeignet sind. Es sollte demnach eine Antwort gefunden werden auf die Frage nach der "Ausbeute" an N_2H_2 , die unter präparativen Bedingungen tatsächlich erreichbar ist.

-
- a) Es hat sich jedoch erwiesen, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der bei der Thermolyse der MTH entstehenden Produkte (mit Ausnahme des Wasserstoffs) zumindest in derselben Größenordnung liegen. So ist z.B. die Ionisierungswahrscheinlichkeit selbst für HN_3 nur wenig größer als die von NH_3 oder N_2H_4 (aus den Massenspektren von Ammonium- bzw. Hydrazoniumazid), was den Schluß erlaubt, die Ionisierungswahrscheinlichkeit für das ebenfalls π -Elektronen enthaltende N_2H_2 sei etwa gleich groß; ähnliches gelte dann auch für N_2 . Dieses Verhalten der Azane/Azene/Azine steht im Gegensatz zu dem der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Man produzierte in der bereits beschriebenen Apparatur (vgl. N_2H_2 -Darstellung im mmol Maßstab) eine kleine Menge N_2H_2 nach der dort gegebenen Beschreibung. Nach dem Zerlegen der Apparatur in ihre einzelnen funktionellen Teile, bestimmte man die Menge des in der -78°C -Glasschlange zurückgehaltenen Hydrazins bromatometrisch; die Menge des am Kühlfinger festgefrorenen Diimins wurde auf analytischem Wege ermittelt [über die Einzelheiten der N_2H_4 -Bestimmung und den Gang der N_2H_2 -Analyse vgl. 4.1.1.b)]. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19: Analytisch ermittelte Daten zur Bestimmung des N_2H_2 -Gehalts im Thermolysegas unter präparativen Bedingungen

Edukt	in der Kühl- schlange N_2H_4 (μmol)	nach der Thermolyse im Kühlfingerraum		nicht isolier- bares N_2H_2 (μmol)	isoliertes N_2H_2 (μmol)	% isolier- tes N_2H_2
		N_2 (μmol)	N_2H_4 (μmol)			
LiTH	16,5	33,0	31,0	41,8	66,1	61
NaTH	11,1	31,3	29,4	24,4	62,8	72
KTH	14,8	124,7	117,1	34,8	249,7	87

Bem.: a) ber. aus den Werten der Spalte 2 unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die zu N_2H_4 führende N_2H_2 -Disproportionierung bei LiTH 79%, bei NaTH 91% und bei KTH 85% der Gesamtthermolysereaktion beträgt [vgl. 4.1.2.a)].

b) ber. aus den Werten der Spalten 3 und 4 nach dem in 4.1.2.a) erläuterten Rechenschema.

Experimentelles zu 2.2.3:

Ablauf der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden

a) Geschwindigkeit der MTH-Thermolyse

Um Einblick in die Art des Thermolysevorgangs zu erhalten, wurde die Diiminfreisetzung aus MTH in ihrem Geschwindigkeitsablauf verfolgt. Als Thermolysetemperaturen wählte man 120°C für LiTH bis RbTH bzw. 86°C für CsTH (jeweils $\pm 1^{\circ}\text{C}$) (bei denselben Temperaturen wurden die analytischen Bestimmungen durchgeführt, vgl. 4.1.2).

Apparatives: Es wurden zwei verschiedene Methoden zur Messung des bei der Thermolyse entstehenden Stickstoffs angewendet:

1) Thermolyse der in Decalin suspendierten Alkalimetall-tosylhydrazide und Messung der freigewordenen Gasmenge in einer Gasburette: Da ein üblicher Start durch Einwurf der Substanz unter Öffnen des Reaktionsgefäßes erst nach unvertretbar langer Zeit (60 min) zum Temperaturgleichgewicht führte, wurden andere Startmethoden benutzt:

- Das Salz lag in einem einseitig offenen Gefäß ($\sim$ Rggl.) (geschlossene Glasampullen erwiesen sich infolge ihres Gasinhalts als weniger geeignet) in einem Doppelmantelvakuumrohr außerhalb der geheizten Zone des Reaktionsgefäßes, bis sich konstanter Druck eingestellt hatte. Nach dem Einwerfen durch magnetisches Wegziehen der Verriegelung zertrümmerte der Rührer das Röhrchen, verteilte dabei das Salz und nach 5-10 minütigem Temperatúrausgleich konnte die Messung beginnen. Damit wurden (noch) die besten Anfangswerte erhalten.

- Das Salz wurde in abs. Decalin 10 h lang durch magnetisches Rühren fein suspendiert und diese Suspension über einen Einspritzgummi in das heiße Decalin injiziert. Die eingespritzte Menge Decalin zur bereits vorhandenen wurde möglichst klein (ca. 1:50) gehalten. Nach der Temperierung (etwa 15 min) begann die Messung. Man erwartete sich von dieser Behandlung bereits von Anfang an eine sehr gleichmäßige Partikelgröße der MTH im Wärmeträger des Kinetikgefäßes.

2) Die Salze wurden trocken in bombenrohrähnliche Gefäße mit angeschmolzenem Younghahn und Schliff in flacher Schicht gefüllt, evakuiert, mit einer Toeplieranlage verbunden und in ein thermostatiertes Bad möglichst tief gesenkt. In passenden Abständen bestimmte man durch Toeplern über eine weitere Falle (77 K) das entwickelte Gas, wobei unmittelbar vor und während der Messung der Bombenrohrhahn nur ganz kurz geöffnet werden durfte (andernfalls kondensiert N_2H_2 in die Schutzfalle und wird dadurch der Bestimmung entzogen). Die nebenher entstehenden Thermolyseprodukte NH_3 , N_2H_4 und HN_3 kondensieren in die Schutzfalle und können auf diese Weise in ihrer Konzentration im Bombenrohr klein gehalten werden. Dieses Verfahren erwies sich als das experimentell am wenigsten heikle, weil zwei Thermostatkreise (Gasbürette und Experimentierraum) sowie die äußerst kritische Rührerdrehzahlkonstanz einschließlich der Dichtigkeitsprobleme dort) wegfielen. Nachteilig ist u.U. ein nicht exakt beherrschbarer Temperaturgradient im Salz selbst (fehlendes Wärmebad) und der aus den gleichen Gründen nicht genau festzulegende Startzeitpunkt, der jedoch rechnerisch zu verlegen ist. Beide Verfahren erbrachten nach einigen Versuchen eine Reihe meßtechnisch einwandfreier Kinetiken.

Auswertung: Gemessen wurde die zu bestimmten Zeiten t entwickelte Gasmenge V_t und der Endwert V_∞ , als die Salzprobe erschöpft war. Beim Verfahren 2) wurde dazu zwecks Beschleunigung höher geheizt. Die tabellarische und graphische Behandlung erfolgte auf die übliche Weise¹¹⁹⁾, wobei in den Tabellen auch das rel. strenge Konstanzkriterium, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für jede Meßzeit angegeben wurde. Ihre Mittelwerte und die Halbwertszeiten $\tau_{\frac{1}{2}}$ entnahm man der Einfachheit halber den graphischen Darstellungen.

Tabelle 20: Kinetiken der Thermolyse von LiTH (aus THF)
bei 120°C [Methode 2)]

Zeit (min)	$V_t \text{ N}_2$ (μmol)	$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	$K_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})
30	63,7	0,0798	2,66
90	137	0,180	2,00
180	215	0,299	1,66
240	312	0,471	1,96
390	361	0,570	1,46
540	489	0,888	1,64
682	565	1,139	1,67
863	637	1,455	1,69
1010	682	1,719	1,71
∞	831		1,68

30	46,1	0,0811	2,70
60	56,1	0,0998	1,66
90	92,7	0,170	1,89
120	112	0,208	1,74
180	149	0,289	1,61
240	224	0,474	1,98
310	233	0,500	1,61
360	264	0,589	1,64
420	299	0,702	1,67
540	339	0,847	1,57
600	364	0,951	1,59
710	403	1,138	1,60
860	451	1,428	1,66
∞	593		

Tabelle 21: Kinetik der Thermolyse von NaTH bei 120°C
[Methode 1)]

Zeit (min)	$V_t \text{ N}_2$ (ml)	$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	$K_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)
5	0,40	0,0140	2,83
10	0,72	0,0250	2,50
15	0,92	0,0321	2,13
20	1,56	0,0550	2,75
25	1,80	0,0637	2,55
30	2,30	0,0822	2,74
40	2,85	0,1029	2,57
50	3,47	0,1267	2,53
60	4,05	0,1500	2,49
70	5,00	0,1923	2,75
80	5,50	0,2090	2,61
90	6,10	0,2347	2,61
105	6,70	0,2612	2,49
120	7,60	0,3020	2,52
135	8,35	0,3375	2,50
150	9,57	0,3979	2,65
180	10,85	0,4661	2,59
210	12,18	0,5410	2,58
240	13,55	0,6252	2,60
270	14,40	0,6812	2,52
300	15,65	0,7697	2,57
360	17,37	0,9061	2,52
424	19,40	1,0952	2,58
480	20,55	1,2383	2,58
500	20,70	1,2407	2,48
520	21,35	1,3183	2,54
540	21,82	1,3804	2,56
600	22,77	1,5193	2,53
620	23,13	1,5773	2,54
640	23,50	1,6407	2,56
660	23,72	1,6805	2,55
700	24,20	1,7731	2,53
720	24,53	1,8420	2,56
1085	27,30	2,7570	2,54
1100	27,35	2,7573	2,50
1130	27,50	2,8816	2,54
1160	27,70	3,0008	2,59
1200	27,85	3,1110	2,59
∞	29,15		

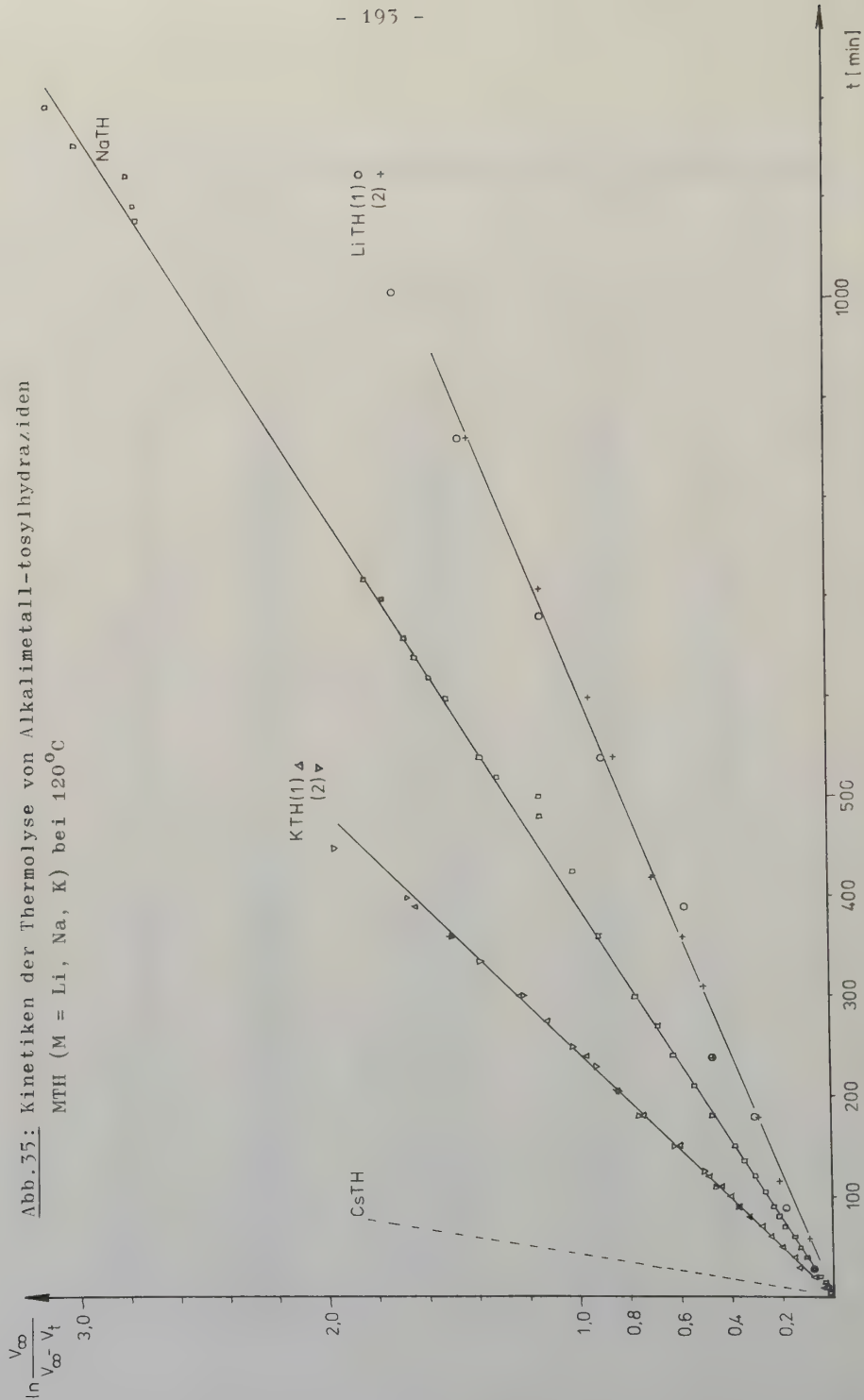
Tabelle 22: Kinetiken der Thermolyse von KTH bei 120°C
[Methode 1)]

Zeit (min)	V _t N ₂ (ml)	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	K ₁ · 10 ³ (min ⁻¹)
5	0,30	0,0322	6,43
10	0,40	0,0431	4,31
20	0,76	0,0836	4,18
32	1,20	0,1353	4,23
40	1,37	0,1560	3,90
50	1,71	0,1989	3,98
60	2,03	0,2409	4,02
70	2,30	0,2778	3,97
80	2,68	0,3323	4,15
90	2,95	0,3743	4,16
100	3,15	0,4038	4,03
111	3,35	0,4360	3,93
120	3,67	0,4896	4,08
150	4,30	0,6044	4,03
180	5,00	0,7495	4,16
205	5,43	0,8505	4,15
240	5,90	0,9738	4,06
275	6,40	1,1243	4,09
300	6,70	1,2303	4,10
360	7,35	1,4951	4,15
390	7,65	1,5449	4,22
∞	9,48		
10	0,53	0,040	4,00
20	0,85	0,065	3,25
30	1,50	0,1136	3,79
42	2,00	0,1603	3,82
50	2,40	0,1957	3,91
60	2,88	0,2400	4,00
90	4,17	0,3695	4,11
110	4,85	0,4451	4,05
125	5,35	0,5047	4,04
150	6,25	0,6217	4,14
180	7,12	0,7595	4,16
210	7,73	0,8500	4,05
230	8,15	0,9256	4,02
250	8,63	1,0196	4,08
300	9,47	1,2089	4,03
335	10,10	1,3789	4,12
360	10,50	1,50,40	4,17
397	10,95	1,6666	4,20
450	11,50	1,9595	4,25
∞	13,50		

Tabelle 23: Kinetiken der Thermolyse von C₈TH bei 86°C
[Methode 2)]

Zeit (min)	V _t N ₂ (μmol)	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	K ₁ · 10 ³ (min ⁻¹)
15	24,6	0,0338	2,25
35	45,4	0,0633	1,81
65	83,3	0,119	1,83
105	148	0,223	2,12
170	203	0,330	1,94
230	266	0,445	1,94
295	325	0,588	1,99
365	386	0,737	2,02
435	447	0,926	2,13
525	510	1,169	2,23
618	540	1,302	2,11
700	584	1,552	2,22
765	601	1,672	2,19
∞	740		
15	38,1	0,0339	2,26
31	71,7	0,0648	2,09
60	120	0,1110	1,85
121	242	0,2381	1,97
165	385	0,411	2,49
228	462	0,518	2,27
305	565	0,683	2,24
365	639	0,820	2,25
430	722	1,000	2,33
495	787	1,168	2,36
580	837	1,320	2,28
640	874	1,450	2,26
760	937	1,718	2,26
∞	1142		

Abb. 55: Kinetiken der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden
MTH (M = Li, Na, K) bei 120°C



Ergebnisse:

Aus Tabellen 20-23 und Abb.35 geht hervor, daß die über die Stickstoffentwicklung verfolgte Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide in ihrem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung abläuft. Die mit schwerer werdendem Metall M in MTH fallenden Halbwertszeiten bestätigen qualitative massenspektrometrische Beobachtungen.

Eine Zusammenstellung der Halbwertszeiten und der Geschwindigkeitskonstanten k_1 finden sich in der Tab. 24.

Tabelle 24: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Stickstoffentwicklung bei der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide MTH

Salz Salz	Temp. (°C)	$\tau_{1/2}$ ^{a)} (min)	k_1 ^{a)} (min ⁻¹)
LiTH	120	420	$1,65 \cdot 10^{-3}$
NaTH	120	270	$2,57 \cdot 10^{-3}$
KTH	120	170	$4,08 \cdot 10^{-3}$
RbTH	120	nicht best.	nicht best.
CsTH	120	≈ 30	$\approx 23 \cdot 10^{-3}$ b)

Bem.: a) Mittelwerte

b) Wegen zu großer Geschwindigkeit nicht genau meßbar

b) Geschwindigkeit der MTH-d₂-Thermolyse

Im Hinblick auf bestimmte Sonderheiten des aus CsTH entwickelten N₂H₂ schien es wünschenswert, die Thermolysegeschwindigkeit verschiedener deuteriumsubstituierter Alkalimetall-tosylhydrazide, MTH-d₂ (M = Li, K, Cs) zu messen.

Die Messungen an den deuterierten Verbindungen erfolgten analog den unter a) beschriebenen, jedoch mußte vor jedem Versuch die benutzte Apparatur deuteriert werden, d.h. die H₂O-Häute der Gefäßwandungen waren durch D₂O zu ersetzen, um einen D/H-Rücktausch in den Salzen zu vermeiden (über experimentelle Einzelheiten der Deuterierung siehe: Darstellung deuterierter Alkalimetall-tosylhydrazide)

Tabelle 25: Kinetik der Thermolyse von CsTH-d₂ bei 86°C
[Methode 2.]

Zeit (min)	$V_t \text{ N}_2$ (μmol)	$\ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	$k_1 \cdot 10^3$ (min^{-1})
15	9,22	0,0119	0,793
45	31,5	0,0412	0,915
95	67,7	0,0908	0,956
165	115	0,1595	0,967
245	169	0,244	1,004
360	231	0,351	0,975
440	274	0,433	0,984
600	347	0,589	0,982
720	398	0,714	0,992
840	444	0,842	1,002
945	484	0,969	1,025
1085	532	1,135	1,046
1300	577	1,346	1,035
∞	781		

Tabelle 26: Kinetik der Thermolyse von KTH-d₂ bei 120°C
[Methode 1)]

Zeit (min)	V _t N ₂ (ml)	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	K ₁ · 10 ³ (min ⁻¹)
15	0,20	0,01418	0,95
30	0,40	0,02857	0,95
60	0,83	0,06020	1,00
90	1,10	0,0806	0,90
120	1,42	0,1054	0,88
150	1,85	0,1396	0,93
183	2,28	0,1750	0,96
210	2,52	0,1954	0,93
270	3,25	0,2599	0,96
300	3,52	0,2849	0,95
362	4,22	0,3527	0,97
420	4,84	0,4168	0,99
488	5,23	0,4593	0,96
515	5,60	0,5114	0,97
540	5,75	0,5191	0,96
600	6,33	0,5902	0,98
660	6,80	0,6518	0,99
730	7,22	0,7102	0,97
1060	9,13	1,0300	0,97
1080	9,30	1,0640	0,99
1100	9,35	1,0743	0,98
1130	9,40	1,0846	0,96
1200	9,85	1,1831	0,99
1250	10,00	1,2182	0,98
1300	10,33	1,3000	1,00
∞	14,20		

Tabelle 27: Kinetiken der Thermolyse von LiTH-d₂ (aus THF)
bei 120°C [Methode 2)]

Zeit (min)	V _t N ₂ (μmol)	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}$	K ₁ · 10 ³ (min ⁻¹)
30	22	0,0239	1,59
60	41	0,0499	0,741
190	82	0,0923	0,484
360	146	0,170	0,473
540	192	0,232	0,427
810	269	0,340	0,420
900	295	0,384	0,427
1023	326	0,418	0,409
1350	410	0,579	0,429
1570	460	0,677	0,431
1700	488	0,741	0,435
1800	505	0,779	0,433
1920	579	0,968	0,505
2400	597	1,022	0,426
∞	933		
60	21,7	0,0200	0,336
180	104	0,0997	0,554
360	171	0,171	0,472
490	206	0,208	0,425
605	251	0,262	0,430
1030	397	0,450	0,437
1150	444	0,520	0,452
1330	488	0,593	0,437
1450	503	0,615	0,424
1602	554	0,705	0,441
1720	583	0,763	0,442
1900	618	0,831	0,437
2530	730	1,099	0,434
2750	772	1,221	0,444
∞	1095		

Abh. 3b: Kinetiken der Thermolyse deuterierter Alkalimetall-tosylhydrazide
 MTH-d₂ (M = Li, K) bei 120° C

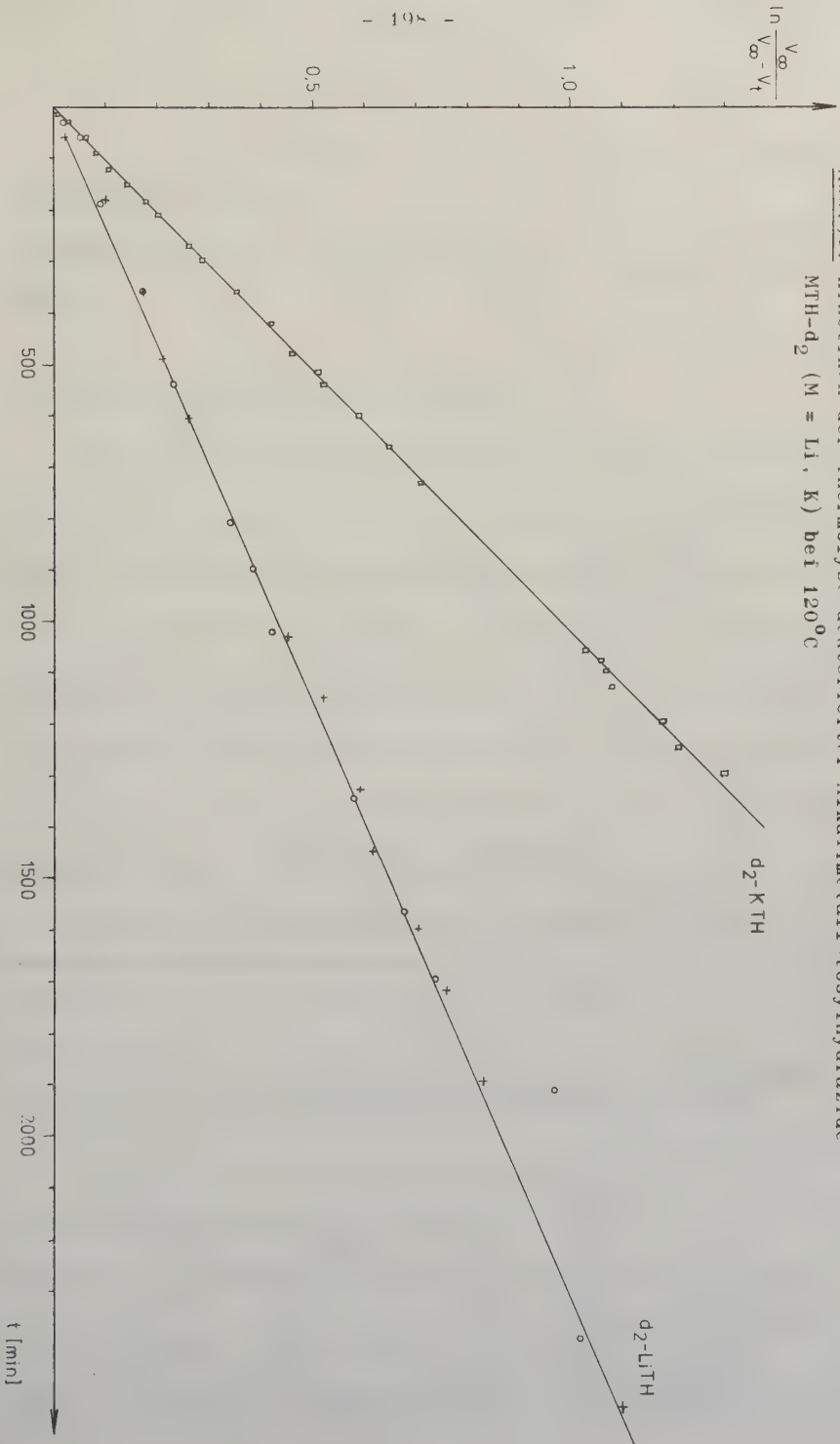


Abb. 37: Kinetik der Thermolyse von CsTH-d₂ bei 86°C

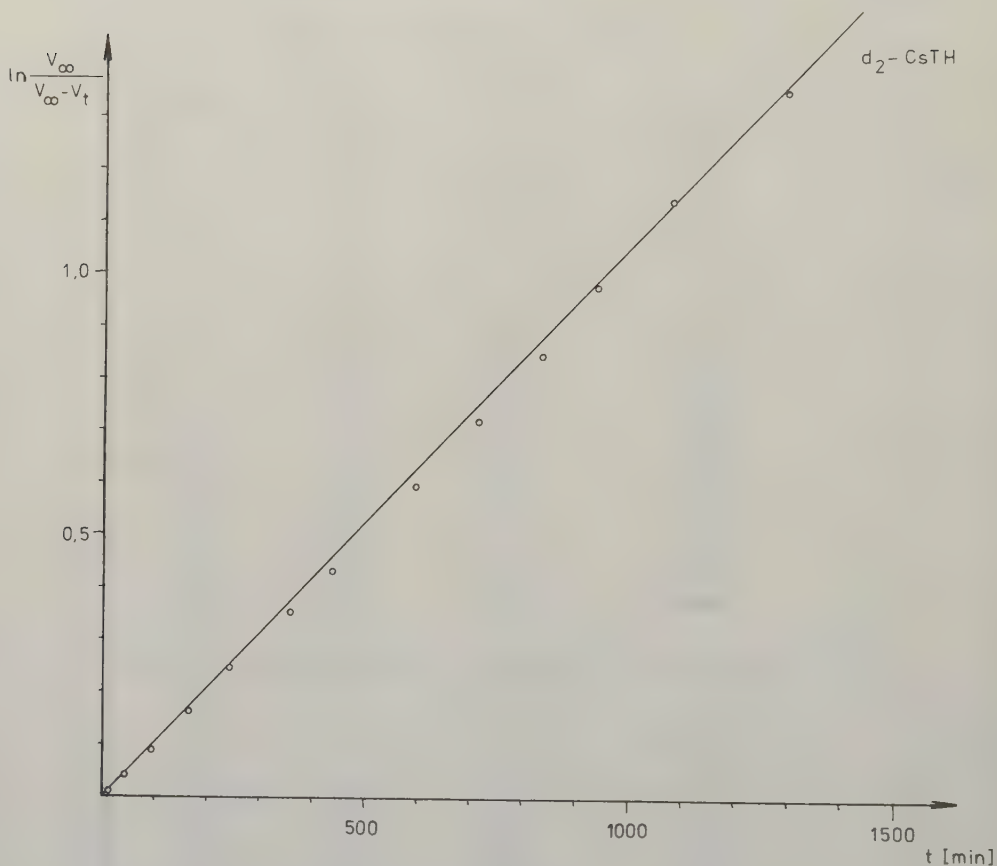


Tabelle 28: Kinetische Daten der Thermolyse der deuterierten Alkalimetall-tosylhydrazide MTH-d₂

Salz	Temp. (°C)	$\tau_{1/2}$ (min)	k_1 (min ⁻¹)	$\frac{k_1(H)}{k_1(D)}$
LiTH-d ₂	120	1620	$0,43 \cdot 10^{-3}$	3,86
KTH-d ₂	120	710	$0,98 \cdot 10^{-3}$	4,18
CsTH-d ₂	86	660	$1,05 \cdot 10^{-3}$	2,03

Experimentelles zu 2.3:

N_2H_2 und andere Stickstoffwasserstoffe durch Radiolyse von Hydrazin

a) Apparatives und Versuchsdurchführung

Die zur mikrowellenenergetischen Zersetzung von N_2H_4 entwickelte Apparatur setzt sich aus den Teilen A und B zusammen. Teil A (vgl. Abb.38) besteht aus dem Hydrazin Vorratsgefäß (200 ml wasserfreies Hydrazin¹⁹⁴), doppelt kondensiert, unter dem eigenen Dampfdruck stehend), dem Hahn H1, einer großräumigen Stachelfalle F1 (Nutzinhalt ca. 500 ml), gefolgt von einer Schlange F2 (1,60 m lang) und einer durch die Hähne H2 und H3 verschließbaren U-Falle F3. Er ist aus einem einzigen Glasstück (keine Schliffe) verblasen, sein offenes Ende trägt einen fettlosen Kugeljoint (System Young mit O-Ring aus Viton B).

Teil B der Apparatur (vgl. Abb.30 und Abb. 40) dient dem Anschluß an ein geeignetes Pumpsystem und (falls erforderlich) der Verbindung mit dem Massenspektrometer. Das Pumpsystem kann relativ einfach sein, da infolge des hohen Drucks in der Apparatur während der Entladung nur im Feinvakuumbereich eine große Saugleistung erforderlich ist. Es wurde eine zweistufige Ölpumpe ($6 \text{ m}^3/\text{h}$; Endvakuum: $5 \cdot 10^{-4}$ Torr) mit einer durch flüssigen Stickstoff kühlbaren U-Falle F4 ($\varnothing$: 25 mm, Kühlfläche 470 cm^2), abtrennbar über den Hahn H4, verwendet.

Diese Apparatur gestattet weitgehende Freizügigkeit bei der Wahl des Entladungsortes durch verschiedene Position des als Antenne dienenden Hohlraumresonators (Antennenstellung A1, A2, A3) (durch zwei gegenüber liegende Öffnungen können Glasröhren bis zu

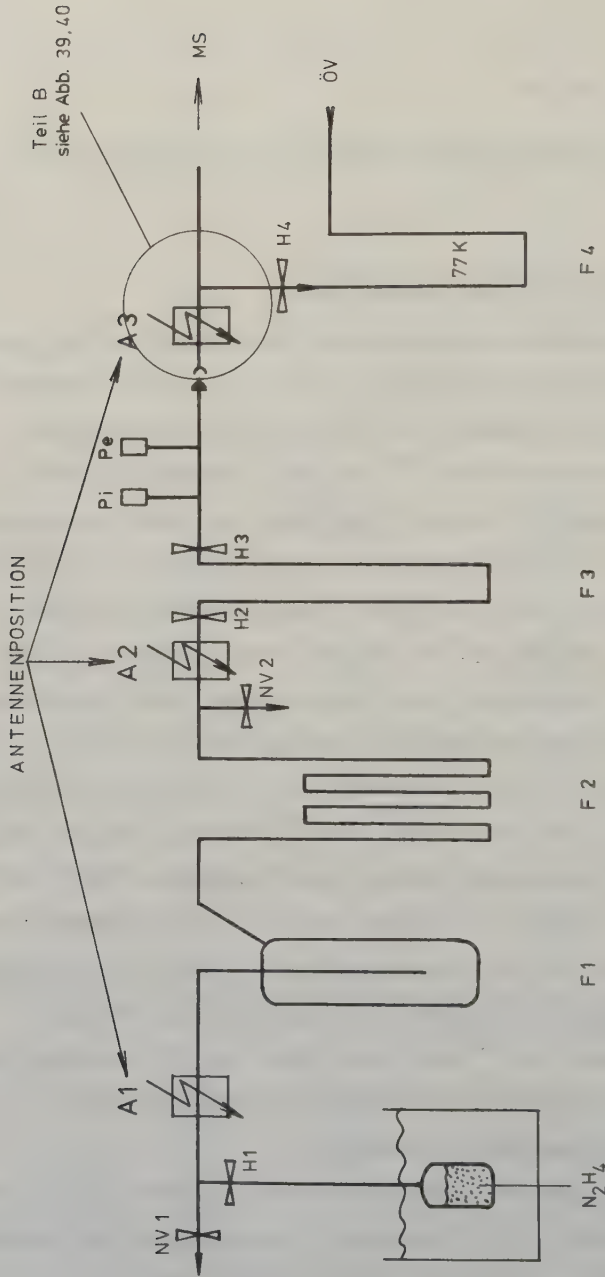


Abb. 38. Schema der Gesamtapparatur zur mikrowellenenergetischen Hydrazinzerersetzung

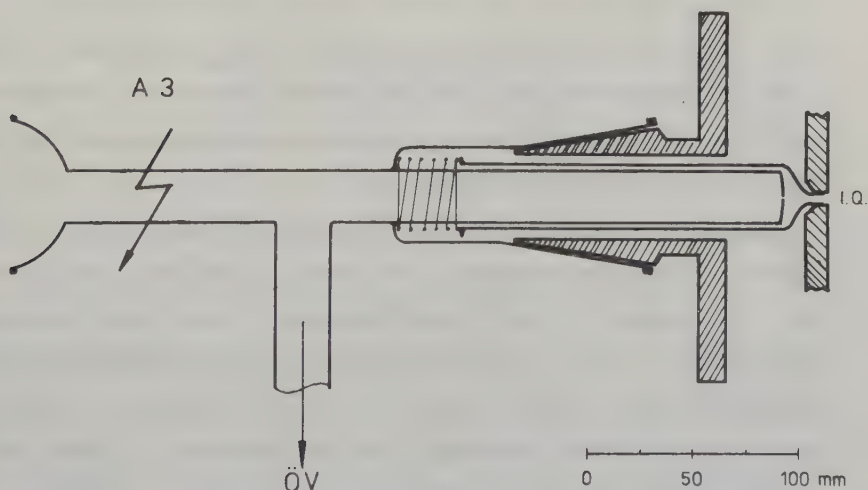
0 10 20 cm
Ø: min 15 mm

25 mm $\varnothing$ mit dem der Energieeinwirkung auszusetzenden Gas mitten durch den Antennenraum geleitet werden) und der Wahl der Kühlung (Kühlort und Kühlflächengröße). Als Energiequelle dient ein Mikrowellengenerator ($\nu = 2,45$ GHz, regelbare Hf-Leistung 7-200 Watt) Microtron 300/3 (Fa. Electro Medical Supplies Ltd., Wantage, Oxfordshire, England).

Für die Verbindung mit dem Massenspektrometer wurden zwei Systeme entwickelt, die einen Betrieb der Mikrowellenentladung (MWE) bei gleichzeitiger Messung mit dem Massenspektrometer ermöglicht:

- 1) System für das Gerät CH 7 zum massenspektrometrischen Nachweis instabiler Teilchen (z.B. Radikale), Abb.39:

Abb.39: Ausschnitt aus Teil B der Mikrowellenentladungsapparatur: Druckreduktions- und Anschlußteil an ein MS CH7 mit besonders kurzem und kollisionsfreiem Weg



Anstelle der Ofenschleuse des Geräts CH 7 wurde ein Metallkern (NS 45) kürzestmöglich angeflanscht. Durch seine Bohrung (28mm $\varnothing$) führte man ein mit einer Schliffhülse (NS 45) verschmolzenes Glas-

rohr ($\phi = 22$ mm), dessen inneres Teilstück 10 mm vor dem Ionisierungsgehäuse endend, bis auf ein genau in der Mitte liegendes Loch von ca. 0,05 mm Durchmesser verschlossen war. Konzentrisch darüber befindet sich verschieblich ein zweites, etwas weiteres Glasrohr mit einer Düsenverengung, die durch eine Edelstahlfeder genau in das Loch des Ionisierungsgehäuses gedrückt wird. Das äußere Ende des in die Hülse eingeschmolzenen Glasrohrs trägt neben einer T-förmigen Abzweigung zum Pumpenteil das für die Verbindung mit dem Teil A der Darstellungsapparatur nötige passende Gegenstück des Joints (eine "Schüssel"). Bei diesem Einlaß ist die Partikelflugstrecke extrem kurz; sie beträgt vom Ort der Entladung (Antennenposition A3) bis zum Ort der Ionisierung 30 cm. Ein für die Messung herangezogener Teil der Partikel trifft genau auf das kleine Loch und erleidet keine Stöße mit der Wand. Bei Untersuchungen, die sich nicht speziell mit kurzlebigen Radikalen befaßten, war der Einbau eines 25 mm Younghahns zwischen den Hülsenschliff und die Abzweigung zur ÖV-Pumpe sehr zweckmäßig, weil dann das Massenspektrometer völlig abgeschlossen werden konnte.

2) System für das Gerät CH 4 zur massenspektrometrischen Bestimmung von Auftrittspotentialen: Es wurde in den Gasstrom vor der Falle F4 entweder ein mit einem winzigen "fixen" Loch versehener "Schnüffler" (siehe Abb.40 oben) oder ein fein regelbares Teflonnadelventil (Typ NV 4, POR, Fa. Young), "variables" Loch (siehe Abb.40 unten) eingebaut. Aus konstruktiven Gründen konnte in beiden Fällen die Gas-Splittingstelle nur bis auf 80 cm an den Ionisierungsort herangebracht werden.

Die beschriebenen Verbindungen mit dem Massenspektrometer lösen das Hauptproblem bei den massenspektrometrischen Untersuchungen

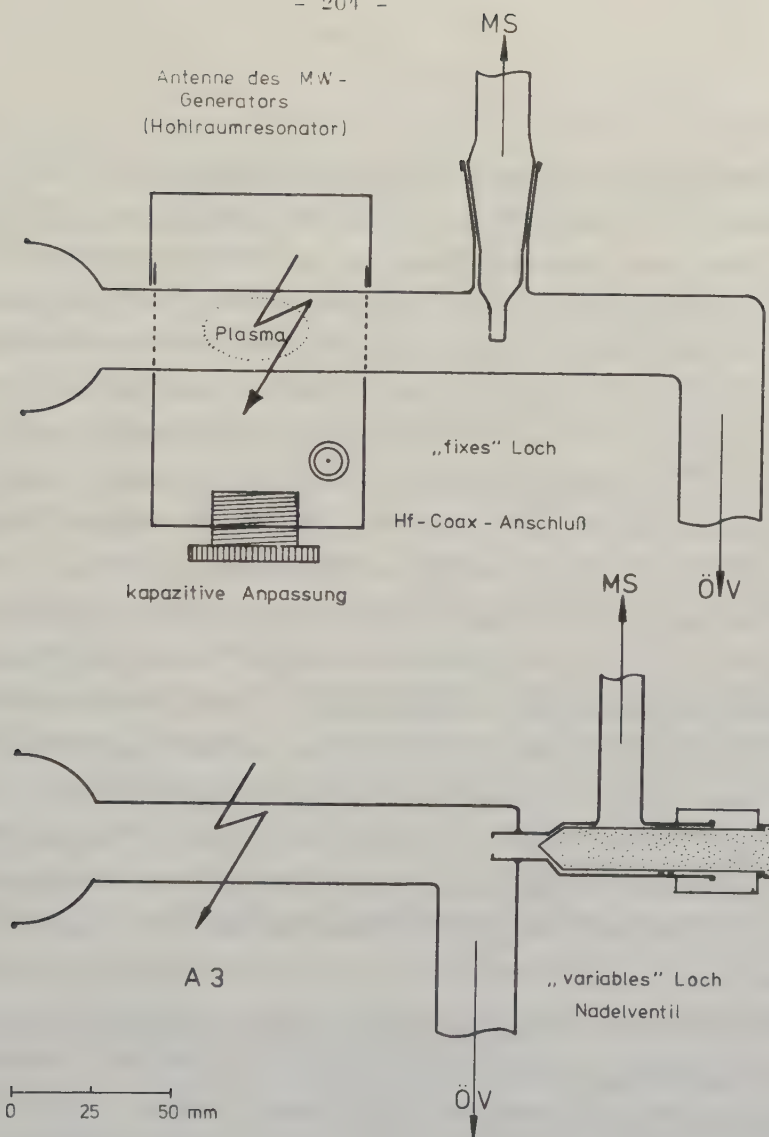


Abb. 40: Zwei Varianten des Teils B zum Anschluß der MW-Apparatur an das MS CH 4

von mikrowellenenergetisch zersetzten Gasen: die für eine MS-Kopplung notwendige Reduzierung des sehr hohen Drucks (10^{-2} bis 10^{-1} Torr) und die großen Mengen der durch die Entladungsapparatur strömenden Gase. Dabei ist die Größe des Lochs so gewählt, daß ca. fünf Zehnerpotenzen Druckabfall zwischen Apparatur und Massenspektrometer aufrechterhalten werden, wenn der Druck in der Apparatur 10^{-2} bis 10^{-1} Torr beträgt. Da der Reduktionsfaktor nicht unabhängig vom Wert des höheren Drucks ist, muß der Durchmesser des "fixen" Lochs in der Regel den aktuellen Druckverhältnissen angepaßt werden, was zeitaufwendige Kontrollversuche erfordert. Am günstigsten ist es hier, ein zu kleines Loch am ÖV mittels eines Radiostaten vorsichtig aufzuweiten. Eine bequemere Anpassung des Drosselvermögens an den Außendruck ermöglicht demgegenüber das "variable" Loch des Nadelventilhahns. Allerdings neigt dieser Hahntyp in geringem Ausmaß zu einer Querschnittsverengung während des Betriebs, so daß er bei den Messungen von Auftrittsenergien, wo eine besonders hohe Druckkonstanz erforderlich ist, nur unter fortwährender Kontrolle eingesetzt werden konnte. Zum weiteren ist die Reproduzierbarkeit seiner Einstellung nicht immer hoch genug. Da dem Gasraum eine repräsentative Gasprobe entnommen werden soll, muß neben der Lochgröße auch die Lage des Lochs sorgfältig gewählt werden. Es muß genau quer zur Strömungsrichtung, exakt in der Mitte eines größeren Rohrquerschnitts, voll im Prallfeld des laminaren Gasstroms liegen; andernfalls werden die leichteren Partikel bevorzugt in das Massenspektrometer gezogen. Das Einlaßsystem der Radiolyseapparatur (Teil B) als Ganzes kann als eine Art Differentialpumpsystem gesehen werden, bei dem der Außendruck innerhalb eines weiten

Bereichs durch den Hahn H4 entsprechend den experimentellen Bedingungen variiert werden kann, ohne dadurch auf gute Meßbedingungen im Massenspektrometer verzichten zu müssen.

Zur Durchführung der Radiolyse von Hydrazin stellt man den gewünschten N_2H_4 -Druck durch ein thermostatisiertes Kältebad ein, das auch die durch die Verdampfung entstehende Abkühlung kompensiert. Nach Öffnen des Hahns H1 zur evakuierten Apparatur schaltet man den Mikrowellengenerator an, zündet die Entladung mit einem Radiostaten und justiert Antennenanpassung und Antennenresonanz so, daß die in den Sender reflektierte Energie minimal wird. Nach ca. 1 min. ist das System im Gleichgewicht. Gegebenenfalls reguliert man den Gesamtdruck durch H4 und den Druck im Massenspektrometer durch das Nadelventil. Wegen der UV-Strahlung des brennenden Plasmas ist ein Augenschutz notwendig, auch empfiehlt es sich, um die (an sich geschlossene) Antenne eine zusätzliche geerdete Gitterabschirmung zu legen. Befindet sich die Antenne in Position A3, muß auf eine eventuell auftretende Hf-Einstreuung in die Elektronik des Massenspektrometers geprüft werden.

b) Primärprodukte der Radiolyse von Hydrazin

Untersucht wurde die Wirkung einer Mikrowellenentladung im Energiebereich von ca. 7 bis 100 Watt auf Hydrazingas im Druckbereich 10^{-3} bis 10^1 Torr (nur innerhalb dieser Druckgrenzen kann in N_2H_4 eine stationäre Mikrowellenentladung aufrechterhalten werden). Man fand, daß die Art der gefundenen Produkte nicht jeweils von der Energie der Mikrowellen bzw. vom N_2H_4 -Druck allein abhängen, sondern nur von deren Verhältnis k . Diese hier benutzte Wechselwirkungsgröße $k = f(\text{MW-Energie})/f(N_2H_4\text{-Druck})$

bringt "Energiedichte" und "Edukt-dichte" in Bezug^{*)}). Die Ergebnisse zeigen, daß der Grad des energetischen Hydrazinabbaus von k gesteuert wird: Es ergab sich, daß im Bereich $k = 10^5$ bis 10^2 das gesamte angebotene Hydrazin zerstört wird, erst bei $k < 10^2$ finden sich steigende Mengen N_2H_4 im Reaktionsgas. Daten dazu sind in der Tab.29 wiedergegeben; wie aus den dazugehörenden k -Werten ersichtlich ist, stellen sie insofern bemerkenswerte Verhältnisse dar, als im Falle von $k = 114$ gerade noch alles N_2H_4 zerstört wird, während im Falle von $k = 2,2$ (in Anlehnung an die Verhältnisse bei der N_2H_2 -Darstellung) der größere Teil des N_2H_4 nicht zerstört wird. Messungen bei noch kleineren k -Werten leiden in ihrer Genauigkeit durch den großen N_2H_4 -Überschuß [vgl.Bem. d) in Tab.29]; bei sehr großen k -Werten ($>10^3$) sind in den Produktgaszusammensetzungen vgl. mit den Daten aus Tab.29 keine Unterschiede festzustellen. Um die Primärprodukte, im bzw. in unmittelbarer Nähe des Plasmas möglichst zu erfassen, wurde die Weglänge zwischen dem Entladungsort und der Ionenquelle verändert. Meßdaten für die Antennenpositionen A1 (langer Weg: 335 cm, 23 makroskopische Prallflächen) und A3 (kurzer Weg: 30 cm, keine Prallflächen) (vgl. Abb.38 und 39) sind in der Tab.29 wiedergegeben.

*) Es sei betont, daß k kein mathematisch definierter Faktor ist; zwar enthält er zwei für das Reaktionsgeschehen maßgebliche Größen, diese jedoch nicht in thermodynamisch oder kinetisch begründeter Form, sondern in für die Reaktionsdurchführung brauchbarer "Eingabeform", um ein bestimmtes Reaktionsergebnis zu determinieren. Aufgrund der in Text erwähnten Einschränkungen kann k zwischen 10^5 und 10^0 liegen.

Tabelle 29: Produkte der Radiolyse von N_2H_4 ohne nachfolgende Kühlung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (massenspektrometrisch bestimmt, 70 eV)

m/e	Zuordnung ^{a)}	rel. Peak-Intensität für die Versuchsbedingung					
		E = 25 Watt		E = 25 Watt		E = 25 Watt	
		$P_{N_2H_4} = 0,22$ Torr		$P_{N_2H_4} = 0,22$ Torr		$P_{N_2H_4} = 11$ Torr	
		(k = 114)		(k = 114)		(k = 2,2)	
		langer Gasweg A1		kurzer Gasweg A3		kurzer Gasweg A3	
		gemessen	tatsächlich ^{b)}	gemessen	tatsächlich ^{b)}	gemessen	tatsächlich ^{b)}
1	H^+	9	9	2	2	5,7	7,6
2	H_2^+	3	3	2	2	< 0,1	< 0,1
14	N^+	83	0	123	38	3,2	4,3
15	NH^+	3,7	2,3	6,8	6,0	3,1	4,1
16	NH_2^+	79,3	0	79	0	72	0
17	NH_3^+	100	100	100	100	100	100 ^{e)}
28	N_2^+	1690	1690	1700	1700	94,9	117,3
29	N_2H^+	130	118	106	94	28,1	< 1 ^{d)}
30	$N_2H_2^+, NO^+$	0,6	0,3 ^{c)}	0,3	0	25,6	< 1 ^{d)}
31	$N_2H_3^+$	0,6	0,6	0,6	0,6	39,1	< 1 ^{d)}
32	$N_2H_4^+$	0,1	0,1	0	0	106,6	133,3
44	N_2O^+	0,9	0,9	0,9	0,9	0	0
56	N_4^+	1,8	1,8	0,5	0,5	0	0

Bemerkungen:

- N_2O (m/e = 44) wurde durch Massenfeinbestimmung zugeordnet; N_4 (m/e = 56) entsteht nach unabhängigen Kontrollmessungen als Produkt von Sekundärreaktionen aus N_2 in der Ionenquelle bei Drücken $> 5 \cdot 10^{-6}$ Torr.
- Die tatsächliche Intensität ergibt sich nach Subtraktion aller Fragmentionen-Intensitäten der Moleküle höherer Masse von den gemessenen Intensitäten
- Ein Beitrag von ev. vorhandenem NO ist unberücksichtigt, desgleichen der (unbekannte) Anteil des $(M-1)^+$ von $N_2H_3^+$.
- Wegen der großen Korrektur durch den hohen N_2H_4 -Gehalt nur verminderte Genauigkeit.
- Nach Abzug des N_2H_4 -Anteils an m/e = 17 auf den gefundenen Wert neu normiert.

Aus der Tabelle entnimmt man folgende Ergebnisse: Es wird unabhängig von k (falls überhaupt) nur sehr wenig N_2H_2 gebildet; N_2H_2 ist kein Primärprodukt der Radiolyse von Hydrazin. Unabhängig von k finden sich in der im vorliegenden Fall apparativ zugänglichen Nähe des Plasmas als Produkte der mikrowellenenergetischen Zersetzung von N_2H_4 die Moleküle H_2 , NH_3 und N_2 ; an Radikalen konnten nachgewiesen werden $H^\bullet$ und $N^\bullet$ in relativ grossen, $NH^\bullet$ und $N_2H^\bullet$ in mittleren, $N_2H_3^\bullet$ jedoch nur in geringen Mengen (das noch erwartete Amminoradikal wurde nicht gefunden). N_2O und eventuell NO entstehen in kleinen Mengen wohl durch Reaktion von Stickstoffatomen und/oder angeregtem Stickstoff an der Glaswand [vgl. Abschnitt d)]. Die mit steigendem k vollständigere N_2H_4 -Zersetzung begünstigt die Bildung stabiler Moleküle (NH_3 und N_2) und von radikalischen "Endprodukten" des N_2H_4 -Abbaus ($H^\bullet$ und $N^\bullet$) und benachteiligt - wohl durch weiterführende Zersetzung - das Auftreten von N_2H_3 -Radikalen.

c) N_2H_2 als Sekundärprodukt der Radiolyse von Hydrazin; Optimierung der N_2H_2 -Ausbeute

Da das primär bei der Mikrowellenentladung in N_2H_4 gebildete Reaktionsgas praktisch kein N_2H_2 enthält [vgl. b)], andererseits laut Lit.⁴⁾ nach Abtrennung des nicht umgesetzten Hydrazins in einer Kühlfalle in den Reaktionsgasen N_2H_2 nachgewiesen wurde, war zu prüfen, ob und in welchem Ausmaß N_2H_2 an gekühlten Flächen durch Weiterreaktion der in der Entladung gebildeten Reaktionsprodukte als Sekundärprodukt entsteht.

Dazu wurde die Zusammensetzung des Radiolysegases nach Durchgang durch die Falle F3 (vgl. Abb.38) (wirksame Kühlfläche 50 cm^2), die auf verschiedene Temperaturen gekühlt war, massenspektrome-

trisch bestimmt. Bei diesen Versuchen befand sich die Antenne in Position A2 (d.h. 40 cm vor der Kühlfallenmitte), die Mikrowellenenergie betrug 10 Watt, der N_2H_4 -Druck 3,9 Torr, k demnach 2,6. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

Tabelle 30 : Zusammensetzung des Radiolysegases nach Durchgang durch eine gekühlte Falle (massenspektrometrisch bestimmt bei 17 eV ^{a)})

Temp. von F3 (°C)	Intensität ^{b)} von				
	NH_3^+	N_2H^+	$N_2H_2^+$	$N_2H_3^+$	$N_2H_4^+$
+ 20	218	0,09	4	120	1000
0	210	0,08	6	100	1000
- 10	225	n.b.	8	14,5	1000
- 20	n.b.	n.b.	10	12,5	1040
- 30	225	0,5	41	45	472
- 40	230	0,5	58	16	156
- 50	227	0,6	60	7	68
- 60	225	0,6	59	4	32
- 70	223	0,5	55	3	25
- 78	223	0,47	52	1,7	13,5 ^{c)}

Bemerkung: a) 17 eV, weil der Fehler durch Hydrazinfragmentionen $(M-1)^+$ und $(M-2)^+$ genauer korrigierbar wird; H, H_2 und N_2 treten dabei nicht mehr auf.

b) Sämtliche Werte sind auf N_2H_4 bei RT normiert und direkt miteinander vergleichbar.

c) Bei niedrigen Temperaturen macht sich der unvermeidbare Memoryeffekt des Hydrazins durch zu hohe Werte bemerkbar.

Der Tabelle 30 ist zu entnehmen, daß das N_2H_2 aus dem Radiolysegas erst in einer Folgeraktion in der Kühlfalle entsteht. Dabei ist bereits eine Temperatur von -40 bis -50°C (bei der relativ sehr kleinen Kühlfläche von 50 cm²) ausreichend, um die maximale Ausbeute zu erhalten.

Aufgrund der obigen Erkenntnisse wurde nun die Radiolysegaszusammensetzung nach Durchgang durch eine Kühlfalle bei wechselnder Energie der Mikrowellenentladung untersucht, mit dem Ziel, die für eine möglichst günstige Absolut- und Relativmenge von N_2H_2 geeigneten Bedingungen zu finden. Hierzu befand sich die Antenne in der Position A2, die Falle F3 war auf -40°C gekühlt, der N_2H_4 war konstant 3,9 Torr (entspr. einer Badtemp. von $+5^\circ\text{C}$).

Tabelle 31: N_2H_2 -Menge insgesamt und bezogen auf die NH_3 -Menge in Abhängigkeit von der Energie der Mikrowellenentladung; Hydrazindruck = 3.9 Torr; Kühlfalle -40°C (massenspektrometrisch bestimmt bei 17 eV)

MW-Energie (Watt)	k (Watt/Torr)	Intensität		$\frac{\text{NH}_3^+}{\text{N}_2\text{H}_2^+}$
		NH_3^+	N_2H_2^+	
ca. 7	1.8	310	100	2.58
10	2.6	292	117	2.50
15	3.9	625	154	4.06
20	5.1	817	188	4.35
25	6.4	917	217	4.23
30	7.7	992	221	4.49
35	9.0	1083	238	4.55
40	10.3	1208	233	5.19
45	11.5	1250	233	5.36
50	12.8	1258	229	5.49
60	15.4	1333	225	5.92

Die Tabelle zeigt, daß mit steigender Energie der Mikrowellenentladung bis etwa 35 Watt eine steigende Menge N_2H_2 entsteht, jedoch steigt das "unangenehmste" Nebenprodukt, Ammoniak, gleichzei-

tig in weitaus stärkerem Maße an. Zur Darstellung von möglichst konzentriertem N_2H_2 muß deshalb eine möglichst niedrige Mikrowellenenergie eingestellt werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden für die präparative Darstellung von N_2H_2 folgende Bedingungen gewählt (siehe Abb. 38) Antennenstellung A1; Kühlung der Falle F1 und des unteren Teiles von F2 auf $-78^{\circ}C$, um das Hydrazin quantitativ zurückzuhalten (sollen nur kleinere Mengen N_2H_2 dargestellt werden, kühlt man nur F2); Mikrowellenenergie: 13 Watt; N_2H_4 -Druck: 5,5 Torr (entsprechend einer Kühlbadtemperatur von $+9.5^{\circ}C$), d.h. $k = 2,4$. Unter diesen Bedingungen erhält man eine eng begrenzte, farblose Entladung mit geringer Verfärbung nach gelb, die ein sehr zuverlässiger Indikator für die richtigen Betriebsbedingungen ist. So deuten z.B. Rotverfärbungen auf sinkenden Hydrazindruck, wie er während eines längeren Betriebs durch Verengungen in den die nicht umgesetzten Hydrazinanteile zurückhaltenden Fallen F1 und F2 eintreten kann. Die Zusammensetzung des Gasgemisches der Mikrowellenentladung in N_2H_4 nach Durchgang durch die Kühlfallen ist in der Tabelle 32 angegeben.

Tabelle 32: Zusammensetzung des Reaktionsgases ($P_{total} = 0.07$ Torr) der Radiolyse von N_2H_4 unter optimierten präparativen Bedingungen (massenspektrometrisch bestimmt)

Ionisierungs- spannung	relative Peak-Intensitäten für m/e											
	1	2	14	15	16	17	28	29	30	31	32	
70 eV	8	0	23	38	313	434	287	100	87	0	0	
20 eV	0	0	0	0	58	383	45,8	48,5	100	0	0	
15 eV	0	0	0	0	0	314	0	17,5	100	0	0	

Die Intensitätsverhältnisse bei den niedrigen Ionisierungsspannungen beweisen für NH_3 ($m/e = 17$) und N_2H_2 ($m/e = 30$) die Molekülnatur.

Kühlt man die Falle F3 (vgl. Abb.38) mit flüssigem Stickstoff, so schlägt sich darin innerhalb von Minuten sichtbar ein Gemisch von farblosem und gelbem Kondensat nieder. Das nun noch verbleibende Gas besteht laut Massenspektrum nur mehr aus Wasserstoff, sehr wenig Ammoniak, Stickstoff und einer Spur N_2O . Unter günstigen Bedingungen konnte in der mit flüssigem N_2 gekühlten Falle F3 eine räumlich getrenntere Anordnung des Kondensats erhalten werden: ca. 2 mm über dem Stickstoffniveau schlägt sich eine blaßgelbe Schicht nieder (ca. 2 mm breit), die sich nach oben hin in ihrer Farbe vertieft (ca. 4 mm), gefolgt von einer farblosen Schicht (ca. 1,5 mm breit), einem leeren Streifen (5 mm breit) und einem weiteren fl. Ring (ca. 1,5 mm breit).

Thermolysiert man unter ÖV das Gesamtkondensat durch Entfernen des Kühlmittels, so verschwinden zuerst der blaßgelbe, dann der gelbe, viel später die fl. Ringe. Dabei läßt sich die anfangs massenspektrometrisch u.a. auch N_2H_2 ($m/e = 30$) im Gasraum nachweisen (siehe 4.1.1).

Aufgrund der in den Fallen F1 bzw. F2 zurückgehaltenen Mengen Hydrazin, geht der Gesamtumsatz nicht über einige Prozent hinaus, was aber wegen der leichten Wiederverwendbarkeit nicht stört. Die N_2H_2 -Darstellung durch Mikrowellenentladung in N_2H_4 kann wegen der in der Abb.38 angegebenen Apparatedimensionen etwa eine gute Stunde betrieben werden, ehe die Hydrazinfalle F1 verstopft.

d) Untersuchungen zum Mechanismus der N_2H_2 -Bildung durch Radiolyse von Hydrazin

Da N_2H_2 erst durch Sekundärreaktionen in der Kühlfalle entsteht, wo es an der Fallenwand naturgemäß infolge der N_2H_4 -Absorption zu einer Konzentrationserhöhung von Hydrazin kommt (dies gilt in verstärktem Ausmaß bei der Verwendung der auf $-78^\circ C$ gekühlten N_2H_4 -Rückhaltefalle F2 bei der präparativen N_2H_2 -Darstellung), da für eine N_2H_2 -Entstehung offenbar nach der Entladungszone Hydrazin notwendig ist (anfängliche Versuche zur N_2H_2 -Darstellung mit wenig N_2H_4 und Kühlfallen bei k-Werten 250 waren nicht erfolgreich) und da bei der Radiolyse von N_2H_4 eine große Menge Stickstoffatome bzw. angeregte Stickstoffmoleküle entstehen, wurde geprüft, ob N_2H_2 aus Hydrazin und N^* und/oder N_2^* in Kühlfallen produziert wird. Man untersuchte daher zuerst die Bildungsweise und die Lebensdauer von N_2^* und N^* , um die geeigneten Reaktionsbedingungen für deren Umsetzung mit N_2H_4 festzulegen. An das Nadelventil NV1 (siehe Abb.38) wurde ein mit reinstem trockenem Stickstoff gefüllter Ballon angeschlossen und zunächst die Gaszusammensetzung nach einer Radiolyse in Abhängigkeit von N_2 -Druck, Antennenstellung (entsprechend Weglänge) und Mikrowellenenergie untersucht:

- a. Stickstoffdruck $p = 0,1$ Torr; Antennenstellung A1 (Wegstrecke 325 cm); Energie der Entladung $E = 1$ bis 150 Watt:

Das Gas nach der karminroten Entladung enthielt angeregten molekularen Stickstoff (gesichert durch Niederenergiespektren: Das Aufttrittspotential für N_2^+ lag sicher unter 15 eV (Lit.: 15,65 eV¹³⁹)) und Lachgas N_2O (Identität durch Massenfeinbestimmung) sowie N_4

[siehe Bemerkung a) in Tab.29], jedoch - infolge der langen Wegstrecke - keine Stickstoffatome (diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus Tab.29). Die Menge von gebildetem N_2O ist von der Energie der Mikrowellenentladung abhängig:

Energie d. MW (Watt)	0	7	14	30	60	120
Intensität N_2O^+	0	32	36	39	41	41

N_2O entsteht demnach durch Reaktion angeregten Stickstoffs mit den Glaswänden.

b. Stickstoffdruck $p = 0.1$ Torr; Antennenstellung A3 (Weglänge 30 cm); Energie der Entladung $E = 7$ bis 150 Watt:

Nun findet man zusätzlich zu den bereits unter den Bedingungen bei a. auch Stickstoffatome, und zwar ebenfalls mit steigender Mikrowellenenergie steigende Mengen:

Energie d. MW (Watt)	0	7	14	30	60	120
Intensität N^+	0	9	21	29	38	39

Seine Identität ergibt sich aus der verglichen mit der Intensität des Fragmentions (M-14) aus normalem Stickstoff erhöhten Intensität bei $m/e = 14$ und aus der Beobachtung, daß, obgleich das N^+ -Fragmention des Stickstoffmoleküls bei 20 eV im Massenspektrum nicht mehr auftritt, hier $m/e = 14$ selbst bei 16 eV noch gefunden wird. Eine Stickstoffdruckveränderung zwischen 0.05 und 1 Torr bewirkt keine qualitative Veränderung.

c. Stickstoffdruck $p = 1$ Torr; Antenne in beliebiger Stellung;
Energie der Entladung $E = 50$ Watt:

Unter diesen Bedingungen beobachtete man ein sehr schönes Plasma mit meterlanger gelber Leuchterscheinung stromabwärts. Es handelt sich um das besonders charakteristische Lewis-Rayleigh-Nachleuchten, das der Übergang $N_2(B^3\Pi_g) \longrightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$ verursacht¹⁹⁵⁾. Damit war - neben den Reaktionsbedingungen - die Frage nach dem Ort geklärt, an dem das Hydrazin als Reaktionspartner für N_2^* bzw. N dem Radiolysegas von N_2 zuzuführen war.

Folgende Möglichkeiten wurden untersucht:

- ($N_2^* + N$) + gasförmiges Hydrazin ($P_{N_2} = 1$ Torr; Antenne in Position A3; $E = 50$ Watt; $P_{N_2H_4} = 0.2$ bis 2 Torr).
- ($N_2^* + N$) + festes Hydrazin bei -78°C ($P_{N_2} = 1$ Torr; Antenne in Position A2; $E = 50$ Watt; Falle F3 im unteren Bogenteil und im linken Teil (stromaufwärts) mit einer Schicht festen N_2H_4 belegt).
- Radiolyse einer Mischung aus Stickstoff und Hydrazin ($P_{N_2} = 1$ Torr; $P_{N_2H_4} = 0.5$ Torr; Antenne in A2; $E = 7$ bis 50 Watt; keinerlei Kühlung).
- Radiolyse einer Mischung aus Stickstoff und Hydrazin und Leiten des Reaktionsgases durch eine auf -78°C gekühlte Falle ($P_{N_2} = 1$ Torr; $P_{N_2H_4} = 1$ Torr; Antenne in Position A2; $E = 7$ bis 50 Watt; Falle F3: -78°C).

Als Ergebnis ergab sich, daß atomarer Stickstoff sowie angeregter Stickstoff weder mit gasförmigem oder festem Hydrazin, noch mit "angeregtem" Hydrazin, d.h. mit den Produkten der Radiolyse von Hydrazin, im Sinne einer N_2H_2 -Bildung reagieren, selbst wenn

man bei optimalen Bedingungen für die Bildung von $N_2^* + N\cdot$ das Mischungsverhältnis N_2/N_2H_4 von 5 bis 0.5 veränderte. Nur beim letzten Versuch wurde N_2H_2 im Reaktionsgas gefunden, und zwar erwies sich die Menge invers abhängig von der Energie der Mikrowellenentladung. Da aber mit fallender Energie die Konzentrationen von N_2^* und $N\cdot$ abnehmen, gewinnt die "normale" Radiolyse von Hydrazin an Bedeutung.

e. Weitere Sekundärprodukte der Radiolyse von Hydrazin

Entgegen den von Foner und Hudson⁹⁵⁾ gemachten Aussagen konnten unter den "Primärprodukten" einer Mikrowellenentladung in Hydrazin weder N_2H_2 [vgl. Abschnitt b)] noch N_3H_3 ($m/e = 45$) gefunden werden. Einen Hinweis auf die Bildung anderer Stickstoffwasserstoffe neben N_2H_2 als "Sekundärprodukte" lieferte jedoch die Beobachtung, daß beim Auftauen der auf $-78^\circ C$ gekühlten N_2H_4 -Rückhaltefalle F1 (Abb. 38) bis zu einer Temperatur von ca. $-30^\circ C$ Stickstoff freigesetzt wurde, so daß also offenbar eine oberhalb $-78^\circ C$ thermolabile Substanz in dieser Falle enthalten sein mußte. Es wurde daher die Radiolysegaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur der Reaktionsfalle F3 (Abb. 38) im Hinblick auf neue Stickstoffwasserstoffe untersucht. Frühere Versuche hatten bereits ergeben, daß in einer $-78^\circ C$ -Falle genügender Länge (infolge des großen Gasdurchsatzes bei der Mikrowellenentladung benötigt man für eine quantitative N_2H_4 -Abtrennung beide Fallen F1 und F2) mögliche neue Stickstoffwasserstoffe zurückgehalten werden. Die Zusammensetzung des Radiolysegases nach Durchgang durch eine kurze Falle (wirksame Kühl-

fläche nur 50 cm²) variabler Temperatur ist in der Tabelle 33 wiedergegeben.

Tabelle 33: Gehalt des Radiolysegases an den Stickstoffwasserstoffen N_2H_4 , N_2H_2 , N_3H_3 , N_4H_2 , N_6H_2 , sowie an "72" nach Durchgang durch eine Kühlfalle (massenspektrometrisch bestimmt bei 17 eV)
Antennenposition A2 (40 cm vor der Kühlfallenmitte);
Hydrazindruck: 3.9 Torr;
Energie der Entladung: 10 Watt ($k = 2.6$)

Temp. d. Falle F3	relative Intensitäten für m/e ^{a)}					
	30 (N_2H_2)	45 (N_3H_3)	58 (N_4H_2)	72 (?)	86 (N_6H_2)	32 (N_2H_4)
+20°C	4	0	0	0	-	1000
0°C	6	0,04	0,2	0	-	1000
-10°C	8	0,5	0,2	1,0	-	1000
-20°C	10	0,8	0,5	1,3	-	1040
-30°C	41	2,4	0,5	3,5	0,6	472 ^{b)}
-40°C	58	2,0	0,5	3,5	-	156 ^{b)}
-50°C	60	0,6	0,4	1,6	-	68 ^{b)}
-60°C	59	0,3	0,3	0,5	-	32 ^{b)}
-70°C	55	0,1	0,4	0,2	-	25 ^{b)}
-78°C	52	0,1	0,3	0,1	-	13,5 ^{c)}

Bemerkungen:

a) Alle Werte sind auf den N_2H_4 -Gehalt des Radiolysegases bei einer Fallentemperatur von +20°C bezogen und können direkt miteinander verglichen werden.

b) Hydrazin wird unter -20°C zunehmend zurückgehalten.

c) Zu hoch wegen des Memoryeffekts des Hydrazins.

Der Tabelle 33 entnimmt man, daß neben den schon bekannten Radiolyseprodukten neue Moleküle auftreten: bei $m/e = 45$ (N_3H_3), $m/e = 58$ (N_4H_2), $m/e = 72$ (unbekannt; möglicherweise in Analogie

zu N_4 in den "Primärprodukten" [siehe Abschnitt b)] N_4O . Eine Verbindung N_xH_y scheidet aus stöchiometrischen Gründen aus. Eine Massenfeybestimmung erfordert ein mit den gegebenen apparativen Mitteln nicht erreichbares Auflösungsvermögen) und bei $m/e = 86$ (N_6H_2). Unter den gewählten Bedingungen sind ihre Mengen bezogen auf die entstehende Menge N_2H_2 nur relativ gering. Man erkennt ferner, daß ihre Konzentrationen im Radiolysegas bis zu einer Falltemperatur von -30 bis $-40^\circ C$ wachsen, bei tiefen Temperaturen wieder fallen. Die Verhältnisse liegen demnach ähnlich denen bei der N_2H_2 -Bildung, die ebenfalls bereits bei $-40^\circ C$ Falltemperatur ihren höchsten Wert erreicht. Ob die unterhalb $-40^\circ C$ einsetzende Kondensation eine weiter steigende Bildung dieser Moleküle der Beobachtung entzieht, oder ob die Bildungsgeschwindigkeit wieder abnimmt, kann nicht entschieden werden. Bemerkenswert erscheint, daß mit Ausnahme von N_2H_2 und N_4H_2 alle anderen gebildeten Moleküle bei $-78^\circ C$ praktisch nicht mehr flüchtig sind.

Da sich $-40^\circ C$ für eine Bildung von Stickstoffwasserstoffen als gut geeignet erwiesen hatte, wurde die Zusammensetzung des Radiolyse-gases nach Durchgang durch eine auf $-40^\circ C$ gekühlte Falle F3 (Abb. 38) in Abhängigkeit von der Energie der Mikrowellenentladung mit dem Ziel untersucht, die Darstellung neuer Stickstoffwasserstoffe zu optimieren. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 34. Die Tabelle zeigt, daß die Konzentrationen der Produkte mit $m/e = 30, 45$ und 72 mit wachsender Mikrowellenenergie ansteigen, um dann wieder abzunehmen. Die Konzentration des Moleküls mit $m/e = 58$ bleibt über einen weiteren Energiebereich relativ konstant, um dann abzunehmen. Das Molekül mit $m/e = 86$ ent-

steht nur in sehr geringer Menge, wodurch - infolge der Meß-schwierigkeiten - keine ausgeprägte Energieabhängigkeit der Konzentration festgestellt werden konnte. In Anbetracht der mit steigender Mikrowellenenergie rascher ansteigenden Konzentration der schon bekannten Nebenprodukte der Radiolyse [vgl. Abschnitt c)] sind auch hier niedrigere Energien der Entladung geeigneter.

Tabelle 34 : Gehalt des Radiolysegases an den Stickstoffwasserstoffen N_2H_2 , N_3H_3 , N_4H_2 , N_6H_2 sowie an "72" in Abhängigkeit von der Mikrowellenenergie (massenspektrometrisch bestimmt bei 17 eV);
Antennenposition A1;
Kühlfalltemperatur: $-40^{\circ}C$;
Hydrazindruck: 3,9 Torr.

MW-Energie (Watt)	relative Intensitäten für m/e ^{a)}				
	30 (N_2H_2)	45 (N_3H_3)	58 (N_4H_2)	72 (?)	86 (N_6H_2)
ca. 7	100	0,9	1,2	8,0	0,5
10	117	2,5	1,2	5,6 ^{a)}	-
15	154	2,7	1,8 ^{b)}	8,5	0,6
20	188	3,8	1,2	6,3	-
25	217	3,7	1,3	5,9	0,5
30	221	3,8	1,4	5,8	-
35	238	3,6	1,3	5,6	0,6
40	233	3,4	1,2	4,1	-
45	233	3,4	0,9	2,9	0,6
50	229				
60	225				

Bemerkung:

a) alle Werte sind wegen der Normierung auf N_2H_2 bei 7 Watt untereinander vergleichbar.

b) möglicherweise Meßfehler

f. Untersuchungen zur Isolierung höherer Stickstoffwasserstoffe

Von den massenspektrometrisch im Radiolysegas von Hydrazin wahrscheinlich gemachten neuen Stickstoffwasserstoffen N_3H_3 , N_4H_2 und N_6H_2 bot die Verbindung N_4H_2 die größten Chancen einer Reinisolierung. Zwar entsteht sie nur in geringer Konzentration; dieser Nachteil wird aber durch die bei $-78^{\circ}C$ noch beachtliche Flüchtigkeit und durch ihre in der Gasphase bis ca. $0^{\circ}C$ reichende Stabilität ausgeglichen.

Alle Experimente zur Abtrennung von N_4H_2 wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Man benutzte die in der Abb.38 wiedergegebene Apparatur mit Anschluß über Teil B an das Massenspektrometer CH7 (siehe Abb.39). Aufgrund der Erkenntnisse der oben beschriebenen Messungen hielt man den Hydrazindruck bei 3,9 Torr (entsprechend einer Badtemperatur von $+5^{\circ}C$), die Mikrowellenenergie bei 7 bis 10 Watt. Die Antenne befand sich stets in Position A1.

Bei der ersten Versuchsreihe ging man von der Vorstellung aus, unumgesetztes N_2H_4 sowie die Produkte mit $m/e = 45$ und 72 durch Kühlung der Fallen F1 und F2 zurückzuhalten und N_4H_2 in der Falle F3 zu kondensieren. Dabei sollte die Temperatur der Falle F3 so gewählt werden, daß nur N_4H_2 , nicht aber N_2H_2 und NH_3 festfriren würden. Da nach massenspektrometrischen Untersuchungen N_4H_2 erst ab $-90^{\circ}C$ gut zurückgehalten wird, wählte man als Fallentemperaturen: F1 und F2: $-78^{\circ}C$, F3: $-94^{\circ}C$. Beim Auftauen der Falle F3 nach 5-minütigem Einkondensieren fand man indes N_2 , NH_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , HN_3 und N_4H_2 . Das Auftreten von NH_3 , N_2 , N_2H_2 und N_2H_4 muß - wie aus unabhängigen Versuchen folgt - in Abwesenheit von N_3H_3 [dieses sollte (vgl.oben) nicht in die Falle F3 gelangt

sein] als ein Indiz dafür gewertet werden, daß in F3 bereits etwas " $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ " einkondensiert war. Versuche, die Falle F3 wie F1 und F2 auf -78°C zu halten und dadurch " $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ " nicht festzufrieren, führten nur zu geringen Mengen N_4H_2 in F3. Als relativ brauchbar erwies sich eine Temperatur von -85°C in der Falle F3, da ihr Inhalt folgende Zusammensetzung hatte: $\text{NH}_3 : \text{N}_2\text{H}_4 : \text{N}_4\text{H}_2 = 3 : 0,5 : 1$.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Fallen F1 und F2 zur Rückhaltung unumgesetzten Hydrazins auf -78°C , die Falle F3 auf -94 bis -95°C gekühlt. Die Falle F3 wurde nach 3-stündigem Einkondensieren bei geschlossenen Hähnen H2 und H3 kurz in Wasser von $+15^\circ\text{C}$ getaucht, um instabile Produkte zu zerstören (N_4H_2 thermolysiert bei 0°C noch nicht). Anschließend kühlte man F3 auf 77 K und entfernte die Permanentgase (viel N_2 und wenig H_2). Nun zog man bei -130°C bis -95°C mehrere Stunden lang bei einem Druck besser 10^{-4} Torr bevorzugt NH_3 neben N_4H_2 ab. Dabei verbesserte sich das Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{N}_4\text{H}_2$ im abkondensierten, aus Ammoniak und N_4H_2 bestehenden Gas auf etwa 2,4 : 1. Da sich letzteres Verhältnis nicht mehr deutlich verbesserte, taute man F3 bis -77°C auf und erhielt ein Gas mit den Komponenten $\text{NH}_3 : \text{N}_2\text{H}_4 : \text{N}_4\text{H}_2 =$ im Verhältnis 0,3 : 0,2 : 1. Ob auf dem angegebenen Weg eine vollständige Trennung von Ammoniak gelingt, ist noch unklar. Immerhin gelang es, den neuen Stickstoffwasserstoff N_4H_2 von einem mindestens 2000-fachen Hydrazinüberschuß zu trennen und bezüglich Ammoniak einen 500-fachen Überschuß auf einen 2-fachen zu reduzieren.

Bislang bekannte Eigenschaften von N_4H_2 :

Es handelt sich um eine farblose Substanz mit einem Dampfdruck von

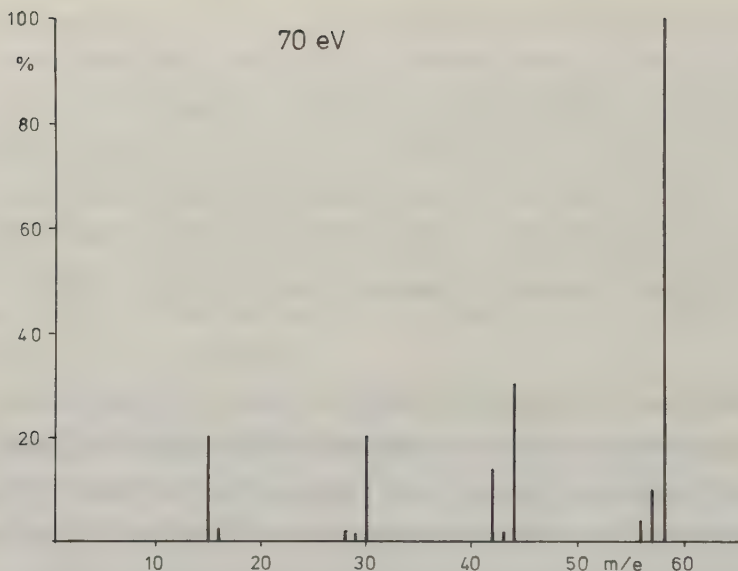


Abb.41: Massenspektrum des Stickstoffwasserstoffs N_4H_2
(NH_3 - und N_2H_4 -Verunreinigungen sind abgezogen)

ca. 10^{-6} Torr bei $-90^\circ C$, die ohne stärkere Zersetzung (zumindest in Anwesenheit von NH_3) kondensierbar und in der Gasphase zumindest kurzzeitig (einige Minuten) bei $0^\circ C$ metastabil ist. Das angefertigte Tieftemperatur-IR-Spektrum zeigt keine Azid-Bande, das Massenspektrum (vgl. Abb.41) liefert neben dem Molekülion bei $m/e = 58$ Fragmente bei $m/e = 57$ (M-1), 44 (M-14), 30 (M-28) und 15 (M-43).

Von den anderen massenspektrometrisch nachgewiesenen Sekundärprodukten der mikrowellenenergetischen Zersetzung von Hydrazin ist bekannt, daß es sich vermutlich um ebenfalls farblose Substanzen handelt, deren Dampfdruck bei $-78^\circ C$ ca. 10^{-6} Torr beträgt. Oberhalb $-30^\circ C$ sind sie nicht mehr haltbar. Als Thermolyseprodukte von N_3H_3 treten offenbar N_2H_2 und NH_3 auf.

Experimentelles zu 2.4.1:

Weitere Quellen für den Stickstoffwasserstoff N_2H_2 -

Triazaniumsulfat

Frisch präpariertes $N_3H_7SO_4$, dargestellt aus Hydroxylamin-
-O-sulfonsäure und Hydrazin in Methanol⁷⁴⁾ entläßt im Hochva-
kuum - laut massenspektrometrischer Untersuchung - ab $-78^{\circ}C$ Re-
ste von Methanol und ab $-60^{\circ}C$ N_2H_2 und NH_3 ($m/e = 30$ bzw. 17).
Das Verhältnis von N_2H_2 und NH_3 beträgt bei einer Thermolyse-
temperatur von $0^{\circ}C$ zunächst 1 : 1 (Ionisierungsspannung 70 eV).
Nach 36-stündiger Behandlung von $N_3H_7SO_4$ im Hochvakuum bei maxi-
mal $0^{\circ}C$ gelingt es, Methanol von - nunmehr teilweise zersetzt-
ten - Triazaniumsulfat vollständig abzutrennen. Zugleich ver-
schwindet auch Ammoniak völlig aus dem Thermolysegas (CH_3OH und
 $NH_3 < 0,5\%$ bezogen auf N_2H_2), und man erhält ein Gas, das laut
Massenspektrum ausschließlich aus N_2H_2 besteht.

Aus dem Intensitätsverhältnis der peaks bei $m/e = 30$ und 29
($N_2H_2^+$ und N_2H^+) bei verschiedenen Ionisierungsspannungen (70 eV:
0,85; 20 eV: 3,1; 15 eV: 6,5) und dem infrarotspektroskopisch
verfolgten Reaktionsverhalten des zusammen mit NH_3 auf gekühlte
Flächen kondensierten N_2H_2 bei 77 K und 95 K (vgl. Kap. 4.5.1 - 4)
folgt eindeutig, daß das Diimin aus Triazaniumsulfat identisch
mit dem aus der Thermolyse von Lithium-tosylhydrazid erzeugten
 N_2H_2 ist.

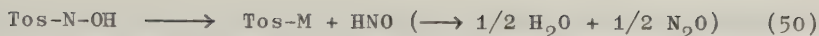
Experimentelles zu 2.4.2:

Zur Darstellung von HNO

1) Darstellung von Alkalimetall-tosylhydroxylamiden

a) Allgemeines

Aufgrund der guten Erfahrungen bei der Darstellung der Alkalimetalltosylhydrazide $\text{TosN}_2\text{H}_2\text{M}$ wurden für die Synthese von Alkalimetalltosylhydroxylamiden (MTHA) aus TosNHOH auch hier als Metallierungsmittel die Alkalimetall-hexamethyldisilazane $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) verwendet. Die Synthesen verlaufen was konkurrierende, ungewollte Zersetzungen des Tosylhydroxylamids¹²⁰) betrifft, ungünstiger: Man muß daher bei möglichst niedriger Temperatur (0°C oder tiefer) arbeiten und wegen der schlechten Löslichkeit von Tos-NHOH und wegen der kleineren Metallierungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur langsamer metallieren. Trotzdem ist bei der heterogenen Reaktionsführung im Lösungsmittel Toluol - verglichen mit den Verhältnissen bei der Darstellung der N_2H_2 -Quellen - beachtlicher Zerfall unvermeidbar. Während der Metallierungsreaktion entsteht, massenspektrometrisch nachgewiesen, N_2O [jedoch kein NO und kein H_2 (vgl.S.229)], was sich auch an den deutlich zu niedrig liegenden Stickstoffgehalten der in Toluol dargestellten Alkalimetall-tosylhydroxylamiden zeigt (vgl. Tab.35). Demnach enthalten die durch Waschen mit Ether oder THF gereinigten Alkalimetall-tosylhydroxylamide nur noch Tos-M als Verunreinigung. Daß jedoch im Zuge der Metallierung auch andere Reaktionen als die vorzeitige Thermolyse nach



stattfinden, bewiesen die in den Reaktions- bzw. Waschflüssigkeitsfiltraten neben H_2O gefundenen typischen Reduktionsprodukte der Tosylgruppe, wie etwa Tol-SO-S-Tol oder $\text{Tol-SO}_2\text{-SO-Tol}$ ²⁾ sowie Hexamethyldisiloxan (Hydrolyseprodukt des Metallierungsmittels ?). Bessere Ergebnisse findet man bei homogener Reaktionsführung unter 0°C (vgl. Tab.35). Allerdings bleibt hier wieder das Problem der Lösungsmittelentfernung.

b) Musteransätze zur Darstellung von Alkalimetall-N-tosylhydroxylamiden

N-Tosyl-hydroxylamid, $\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH-OH}$ wurde (in Ansatzgrößen nicht unter 100 mmol) in Anlehnung an Lit.¹²¹⁾ folgendermaßen dargestellt: Zu einer 0,3 molaren Lösung von 110 mmol abs. Hydroxylamin¹²²⁾ tropft man unter gutem Rühren eine Lösung von 35 mmol Tosylchlorid in 75 ml abs. Ethanol, wobei farbloses Hydroxylaminhydrochlorid ausfällt. Nach einstündiger Reaktionszeit zieht man das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit Ether. Den gelblichen Rückstand der etherischen Lösungen reinigt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus viel Benzol. Man gewinnt farblose Kristallnadeln in höchstens 50 % Ausbeute, die bei 139°C (Lit.: 148°C) unter Zersetzung schmelzen, einen Stickstoffgehalt von 7,49 % (ber.: 7,47 %) aufweisen und massenspektrometrisch keine Nebenprodukte enthalten.

Alkalimetall-N-tosyl-hydroxylamide, Tos-NOH(M) (M = Li, Na, K, Cs); Toluolverfahren:

Zu 3,0 mmol Tos-NH-OH, teilweise gelöst bzw. suspendiert in 75 ml abs. Toluol tropft man bei 0°C unter sehr intensivem Rühren innerhalb von 20 h eine Lösung von 3,0 mmol N-Alkalimetall-hexamethyldisilazan [siehe 2.1 c)] in 25 ml abs. Toluol. Dabei wandelt sich die grobkristalline Suspension in eine sehr feine, leicht schleimige Suspension von Alkalimetall-N-tosyl-hydroxylamid um. Den farblosen Niederschlag frittet man ab, wäscht ihn zweimal mit je 10 ml abs. THF, dann mindestens dreimal mit (toluolfreiem) abs. Benzol. Nach 24-stündigem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man ein sehr feines, zu elektrostatischen Aufladungen neigendes Pulver, das für die meisten Untersuchungen ausreichend lösungsmittelfrei ist. Analysen siehe Tab. 35.

THF-Verfahren:

Zur Lösung von 3,0 mmol Tos-NHOH in 150 ml abs. THF tropft man unter sehr intensivem Rühren bei -5°C während 10 h eine Lösung von 3,0 mmol Alkalimetall-hexamethyldisilazan in 30 ml abs. THF (oder Benzol). Der sich alsbald bildende, feine farblose Niederschlag von Alkalimetall-N-tosyl-hydroxylamid wird 1 h bei +5°C gerührt, isoliert, zweimal mit THF und dreimal mit (toluolfreiem) Benzol gewaschen, schließlich bei maximal 25°C 24 h im Hochvakuum getrocknet.

Tabelle 35 : Analysenwerte für einige nach dem Toluol- bzw. THF-Verfahren dargestellte Alkalimetall-tosylhydroxylamide

		ber.				gef.			
		C	H	N	M	C	H	N	M ^{d)}
$C_7H_8NO_3SLi$ ^{b)}	193,2	43,53	4,18	7,25	3,59				
		46,01	4,22	5,08	3,80 ^{a)}	45,92	4,27	5,03	3,60 ^{b)}
$C_7H_8NO_3SK$ ^{c)}	225,3	37,32	3,58	6,22	17,35	38,15	4,37	6,43	17,50 ^{c)}
								3,65 ^{b)}	
$C_7H_8NO_3SCs$ ^{c)}	319,1	26,12	2,53	4,39	41,65	25,19	2,85	4,12	42,05 ^{c)}

a) Ber. für ein Gemisch aus 70 mol% LiTHA und 30 mol% TosLi

b) dargestellt in Toluol

c) dargestellt in THF

d) Lithium- und Kaliumbestimmung flammenphotometrisch¹¹⁴⁾,
Cäsiumbestimmung nach Hydrolyse in 0,1 n HCl durch Rücktitration des Säureüberschusses

2) Produkte der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydroxylamide

a) Thermolysegaszusammensetzung

Erwärmt man Proben der Alkalimetall-tosylhydroxylamide MTHA ($M = \text{Li, K, Cs}$) im Hochvakuum des Massenspektrometers (Röhrchenmethode, vgl. 2.3.1 und Abb.27), so beobachtet man - erkenntlich am Ansteigen des Totalionenstroms - bereits ab etwa 25°C eine Gasentwicklung. Nach den bisher gewonnenen Daten liegen die Thermolyseeinsatztemperaturen für die drei untersuchten Alkalimetall-tosylhydroxylamide ziemlich eng zusammen. In der Abb.42 sind die Massenspektren des Thermolysegas aus Lithium-tosylhydroxylamid bei einer Probentemperatur von 33°C bei verschiedenen Ionisierungsspannungen wiedergegeben.

Demnach besteht das Thermolysegas nur aus Wasserstoff ($m/e = 2$), Wasser ($m/e = 18$), Stickoxid ($m/e = 30$), HNO ($m/e = 31$) und Distickstoffoxid ($m/e = 44$). Dafür, daß $m/e = 31$ ein Molekülion und kein Fragmention ist, sprechen folgende Gründe:

- Mit fallender Ionisierungsspannung werden die Molekülionen begünstigt (vgl. 20 eV); unter 16 eV besteht das Massenspektrum nur mehr aus einer Linie bei $m/e = 31$. Eine vorläufige Messung des Aufttrittspotentials von HNO ergab $10,55 \pm 0,1$ eV in leidlicher Übereinstimmung mit $10,29 \pm 0,1$ eV für DNO , erzeugt aus D und NO^{123}).

- Das unabhängig aufgenommene Massenspektrum von N_2O zeigt bei keiner Ionisierungsspannung ein Ion bei $m/e = 31$. Eine Belegung der Masse 31 hier - wie auch im Massenspektrum von NO selbst - ist ausschließlich auf den ^{15}N -Isotopensatelliten ($\approx 0,4\%$) zurückzuführen.

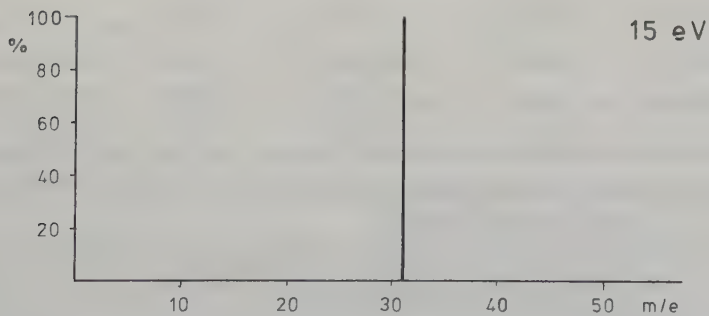
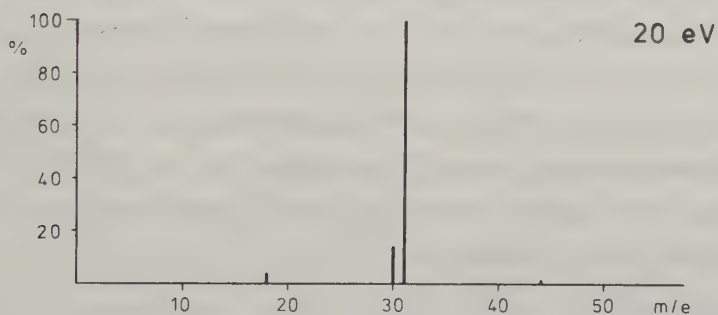
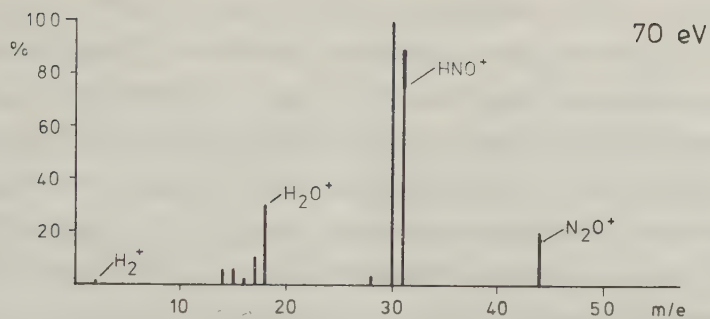


Abb.42: Massenspektren des Thermolysegases aus LiTHA bei verschiedenen Ionisierungsenergien; Proben-temperatur 33°C

Die Frage, ob NO^+ nur Fragmention $(\text{M}-1)^+$ aus HNO oder/und Molekulation von Stickoxid ist, konnte u.a. durch eine Variation der Thermolysetemperatur geklärt werden. Da es zusammen mit den anderen Thermolysenebenprodukten (H_2 , H_2O und N_2O) stärker als HNO zunimmt, wenn man die Thermolysetemperatur steigert, verändert sich dabei das Intensitätsverhältnis $m/e = 31/30$ zu Ungunsten von HNO . Wäre $m/e = 30$ nur Fragmention $(\text{M}-1)^+$ von HNO , müßte dieses Verhältnis konstant bleiben (vgl. dazu Tab. 36).

Gasförmiges HNO ist in großer Verdünnung bis mindestens $+100^\circ\text{C}$ metastabil (Temperatur der Ionenquelle). Es läßt sich, falls man seinen Partialdruck unter 10^{-5} Torr hält, durch Glasröhren leiten, jedoch tritt mit zunehmender Rohrlänge steigende Zersetzung ein, wie folgende Zahlen belegen: Das Thermolysegas von Lithium-tosylhydroxylamid wurde bei einer Probertemperatur von 35°C in verschiedenen Entfernungen vom Ort der Freisetzung massenspektrometrisch (bei 70 eV) untersucht.

Tabelle 36 :

Weglänge	Thermolysegaszusammensetzung ^{a)}			Thermolyse in
	$\text{NO}^{\text{b)}$	HNO	N_2O	
4 cm	104	100	22	Röhrchen
22 cm	183	100	143	Röhrchen
74 cm	519	100	753	Miniapp. ^{c)}

Bem.: a) Infolge des Memoryeffekts ist der Wassergehalt nicht exakt genug meßbar.

b) Der Anteil des $(\text{M}-14)^+$ -Fragmentions von N_2O (20,3% bez. auf M^+) ist abgezogen.

c) Vgl. Abb.30, jedoch andere Dimensionen

Man erkennt, daß der durch N_2O und NO repräsentierte Anteil der HNO -Thermolyse mit der Rohrlänge außerordentlich stark zunimmt. Wie bei derartigen Versuchen üblich, kann man Rohrlänge und den dadurch verursachten Druckabfall (vakuumtechnischer Leitwert $\sim$ Rohrlänge⁻¹) nicht vollständig in ihrer Wirkung trennen. Daß gasförmiges HNO ungewöhnlich empfindlich auf eine Partialdruckverschlechterung im Sinne eines rapide zunehmenden Zerfalls in H_2O und N_2O reagiert, kann man z.B. dadurch zeigen, daß man bei der Messung an der Miniapparatur [vgl. Bem. c) in obiger Tabelle³⁶] durch den Aufbau eines geringen Druckstaus (indem man den Hahn H_1 etwas zudreht) das HNO vollständig zerstören kann.

Entwickelt man das Thermolysegas in einer Miniaturdarstellungsapparatur (vgl. Abb.30) direkt im Hochvakuum des Massenspektrometers, so kann man durch Kühlung der Falle F_1 mit flüssigem N_2 HNO vollständig aus dem Thermolysegas entfernen, das dann laut Massenspektrum nur mehr aus Wasserstoff, Stickoxid und Lachgas besteht (H_2O wird infolge seines bei 77 K schon zu niedrigen Dampfdrucks nicht mehr gefunden). Das so bei 77 K gewonnene, im Dunkeln metastabile Kondensat ist offenbar farblos und thermolyseiert bei 170 K (-103°C) unter Entwicklung von H_2 , (H_2O), NO und N_2O ; HNO -Moleküle können dabei in der Gasphase nicht nachgewiesen werden, auch keine seiner Polymeren, wie etwa $(\text{HNO})_2$, die untersalpetrige Säure. Das beobachtete Thermolyseverhalten, besonders die Entwicklung von NO und N_2O bei 170 K sprechen gegen die Möglichkeit, daß HNO bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bereits in H_2O und N_2O zerfällt. Nach eigenen unabhängigen Untersuchungen können NO und N_2O in Übereinstimmung mit der Lit.¹²⁴⁾ selbst bei 77 K unter den bei der Thermolyse herrschenden Druckbedingungen nicht festgehalten werden.

Kondensiert man dagegen das gesamte Thermolysegas (außer Wasserstoff, der nicht festgehalten wird) an einer auf unter 15 K gekühlten Fläche, so entwickelt das erhaltene, im Dunkeln metastabile, nach UV-Untersuchungen höchstwahrscheinlich ebenfalls farblose Kondensat bereits bei 30 K Wasserstoff, bei 60 K zusätzlich NO, schließlich bei 160 K erneut N_2O , das bei dieser Temperatur erst gebildet werden muß, da N_2O bei 160 K einen Dampfdruck von mehr als 10^{-1} Torr besitzt¹²⁴⁾. Die Wasserstoffentwicklung bereits bei sehr tiefen Temperaturen deutet auf den Zerfall einer extrem thermolabilen, reaktiven Spezies: Denkbar ist, daß HNO in diesem Tieftemperaturkondensat monomer, möglicherweise nicht in der Nitrosowasserstoffform $H-N=O$, sondern in der tautomeren, farblosen Hydroxyl-azen-form $HO-N$ vorliegt (das Azen $H-N$ selbst reagiert ab 25 K, wie aus seinem Diffusionsverhalten in Matrizen folgt⁹³⁾).

b) Abhängigkeit der Thermolysegaszusammensetzung vom Metall M in Alkalimetall-tosylhydroxylamiden

Die Abb.43 zeigt die Massenspektren der Thermolysegase von Alkalimetall-tosylhydroxylamiden (Alkalimetall = Li, K, Cs) bei einer relativ niedrigen Thermolysetemperatur von ca. $40^{\circ}C$, so daß annähernd gleich große Totalionenströme beobachtet wurden. Die Spektren sind von den Fragmentationenintensitäten des N_2O und des H_2O gereinigt, damit ein direkter Vergleich der Thermolysegasbestandteile möglich ist. Wie man der Abb.43 entnimmt, ist die Thermolysegaszusammensetzung der drei untersuchten Alkalimetall-tosylhydroxylamide ($M = Li, K, Cs$) qualitativ gleich, nicht aber quantitativ: Mit schwerer werdendem Metall M nimmt der relative

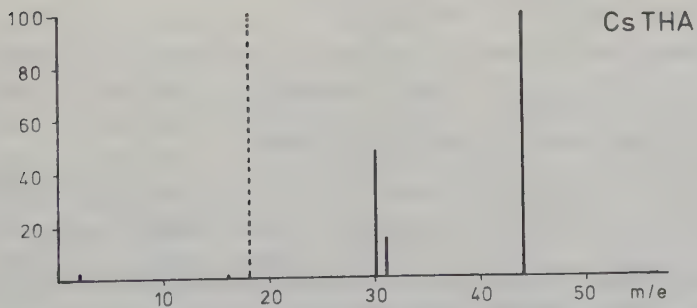
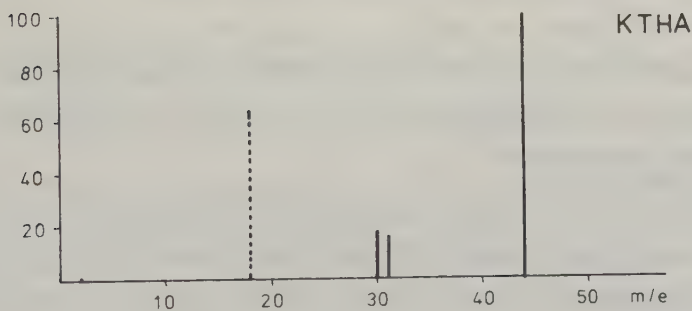
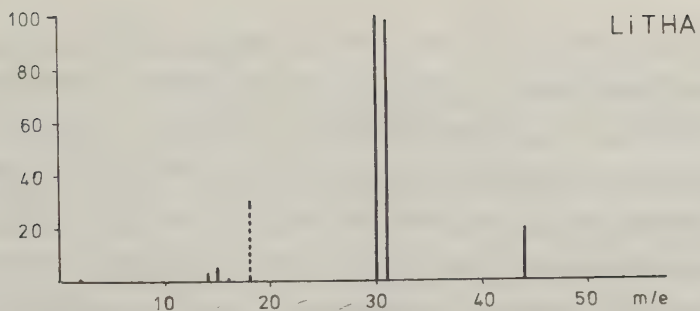


Abb. 43: Massenspektren (70 eV) der Thermolysegase aus Lithium-, Kalium- und Cäsiumtosylhydroxylamid; $p < 10^{-6}$ Torr, Probertemperatur 40°C

Anteil von N_2O , NO und H_2O (der Anstieg des H_2 -Gehaltes war aus meßtechnischen Gründen nicht genau genug meßbar) zuungunsten von HNO zu, d.h. offenbar wächst das Ausmaß der bereits im Salz ablaufenden Thermolyse. Ob das unterschiedliche Verhältnis der Peakintensitäten $M^+(HNO)$ zu $(M-1)^+$ nur auf den unterschiedlichen Gehalt an NO im Thermolysegas zurückzuführen ist, oder ob isomere Formen der Verbindung HNO einen unterschiedlichen Abbau aufweisen, kann nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchungen noch nicht entschieden werden.

c) Abhängigkeit der Thermolysegaszusammensetzung von Alkalimetall-tosylhydroxylamiden MTHA ($M = Li, K, Cs$) von der Thermolysetemperatur

In Anbetracht der ungewöhnlich großen Unterschiede in der Thermolysegaszusammensetzung der untersuchten Lithium-, Kalium- und Cäsiumtosylhydroxylamide bei der Meßtemperatur von ca. $40^\circ C$ (vgl. Tab.37) war es wünschenswert zu prüfen, ob dieses unterschiedliche Verhalten bei einer Thermolysetemperaturvariation synchron oder asynchron damit ändert.

Damit wurden die HNO -Quellen im Röhrchen (vgl. Abb.27) thermolysiert, wobei demnach gute isobare Verhältnisse für Gasreaktionen 1. Ordnung außerhalb der Salze herrschten.

Der Tabelle 37 entnimmt man, daß auch bei der tiefsten Thermolysetemperatur, bei der noch befriedigend genau genug gemessen werden kann, die großen Unterschiede der Thermolysegaszusammensetzung beibehalten werden: Kalium- bzw. Cäsium-tosylhydroxylamid liefern selbst bei $30^\circ C$ noch 26 bzw. 34 mal soviel Thermolysenebenprodukt N_2O wie das Lithiumsalz. Während dieses als einziges (übrigens

in Analogie zu allen N_2H_2 -Quellen) über ein größeres Temperaturintervall ein in seiner Zusammensetzung sich nicht wesentlich änderndes Thermolysegas freisetzt, steigen bei den beiden anderen Salzen die "Salzthermolyseprodukte" beachtlich stark an, um schließlich z.B. bei $70^\circ C$ 41 bzw. 51 mal soviel N_2O zu entwickeln wie LiTHA. Auffällig ist weiter, daß bei LiTHA bis $70^\circ C$ nur das Thermolysenebenprodukt N_2O zunimmt, während bei KTHA bzw. CsTHA NO und N_2O anwachsen und zwar NO wesentlich stärker als N_2O . Diese Befunde lassen auf ein unterschiedliches Thermolyseverhalten der in LiTH bzw. der in KTHA und CsTHA entwickelten Moleküle der Summenformel HNO schließen, was weitere Untersuchungen zur Strukturfrage sinnvoll erscheinen läßt.

Tab.37: Temperaturabhängigkeit der Thermolysegaszusammensetzung von Alkalimetall-tosylhydroxylamiden MTHA ($M = Li, K, Cs$); massenspektrometrisch bestimmt bei 70 eV

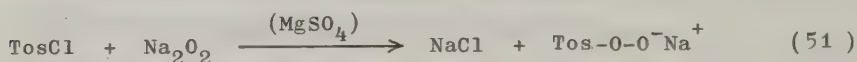
ΔT - Temp.- ($^\circ C$)	LiTHA			KTHA			CsTHA		
	NO	HNO	N_2O	NO	HNO	N_2O	NO	HNO	N_2O
30 ^{a)}	105	100	21	114	100	544	180	100	710
40	102	100	20	115	100	626	325	100	670
50	104	100	23	120	100	635	375	100	900
60	105	100	25	182	100	875	463	100	1240
70	105	100	25	518	100	1030	506	100	1280
80	144	100	45	617	100	1710	-	-	-
90	-	100	97						
100	-	100	134						

Bem.: a) Wegen der noch geringen Intensität macht sich der Fehler der Untergrundreinigung teilweise bemerkbar.

Experimentelles zu 2.4.2:

Zur Darstellung von Singulett-Sauerstoff

Über die Darstellung der als Quellen für Singulett-Sauerstoff geeigneten Alkalimetallsalze der Aryl-peroxosulfonsäuren ist nicht viel bekannt; wegen der Explosionsgefährlichkeit der Säuren selbst¹²⁵⁾ wählte man eine direkte Darstellung der ungefährlichen Salze auf folgendem Weg¹²⁶⁾:



Zu einer möglichst feinteiligen Suspension von 0,2 mol Natriumperoxid und ca. 3 g wasserfreiem Magnesiumsulfat (als "Stabilisator") in 30 ml abs. Ethanol tropft man bei -15°C innerhalb von 24 h eine Lösung von 0,19 mol TosCl in 50 ml abs. Benzol. Nach weiterer zweistündiger Reaktionszeit wird der flockige, farblose Niederschlag bei $+8^\circ\text{C}$ isoliert, mit Benzol gewaschen und bei der gleichen Temperatur etwa 5 h am Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute ist mäßig und schwankend; der jodometrisch bestimmte Peroxidgehalt übersteigt nicht 25 %. Das getrocknete Produkt ist im Kühlschrank etwa eine Woche haltbar.

Die Synthesemethode ist sicher verbesserungsfähig, wenn man z.B. statt einer Na_2O_2 -EtOH-Suspension THF als Dispersionsmittel verwendet (damit unterbleibt auch die Bildung des Esters $\text{Tol-SO}_2\text{OEt}$), oder Kronenether zusetzt, um die Reaktion möglicherweise homogen zu führen. Dadurch kann die Reaktionszeit verkürzt werden, da - wie durch eine laufende Analyse entnommener Proben in einem unabhängigen Versuch gezeigt wurde - schon während der Darstellung ein Gehaltsverlust auftritt.

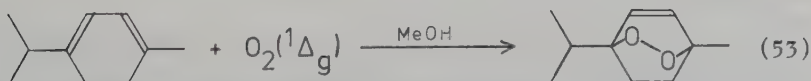
Untersucht man mit Hilfe der Röhrrchenmethode (vgl. Abb.27) das gewonnene Produktgemisch massenspektrometrisch (wegen ihrer Schwerflüchtigkeit stören das zugesetzte MgSO_4 und das entstandene NaCl nicht), findet man neben den Resten von p-Toluolsulfonsäure-ethylester (die sich z.B. mit THF entfernen lassen), ab 25°C eine sehr starke Sauerstoffentwicklung ($m/e = 32$), ein Beweis für die Thermolysereaktion



da eventuell vorhandenes, noch nicht umgesetztes Na_2O_2 bei dieser Temperatur keinen Sauerstoff entläßt.

Zum Nachweis des Singulett-Sauerstoffs $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ kann neben anderen physikalischen Methoden (Emissionsspektroskopie in verschiedenen Wellenlängenbereichen¹²⁴), ESR-Spektroskopie¹²⁸) mit Vorteil auch die massenspektrometrische Bestimmung des Aufttrittspotentials herangezogen werden. Für den um 22,6 kcal/mol energie-reicheren Singulett-Sauerstoff¹⁰⁷) wird ein Aufttrittspotential von 11,08 eV gefunden¹⁹⁶) (der Wert für normalen Triplett-sauerstoff liegt mit $12,01 \pm 0,04 \text{ eV}$ ¹⁵⁰) um knapp 1 eV höher.

Zum chemischen Nachweis von Singulett-Sauerstoff eignet sich besonders die spezifische Reaktion mit den cyclischen Dienen 1,3-Cyclohexadien, 2,5-Dimethylfuran oder α -Terpinen unter Bildung der entsprechenden 1,4-Endoperoxide¹⁰⁸), z.B. mit α -Terpinen gemäß



zu Ascaridol. Dessen thermische Stabilität (bei 55°C/0.1 Torr ohne Zersetzung destillierbar) ist bei der zur thermolytischen Singulett-Sauerstoff-Darstellung notwendigen Temperatur genügend groß. Indes gewann man nach viertägiger Reaktion bei 60°C von 12,5 mmol^{*)} Tos-ONa mit 12,5 mmol α -Terpinen in 10 ml abs. Benzol nur das eingesetzte Dien in nahezu quantitativer Menge zurück. Ein weiterer Versuch, bei dem 10 mmol Tos-ONa^{*)} mit der 10-fachen Menge α -Terpinen 5 Tage bei 30°C umgesetzt wurden, lieferte nach destillativer Abtrennung des Lösungsmittels Benzol und des unumgesetzten α -Terpinens bei einer Badtemperatur von 55°C (0,1 Torr) eine noch unreine Fraktion, deren IR-Spektrum beim Vergleich mit dem einer authentischen Probe die Anwesenheit von Ascaridol nicht ausschließt.

Im Hinblick auf die Abfangversuche von Singulett-Sauerstoff mit α -Terpinen wäre es erstrebenswert, die Reaktionsbedingungen, insbesondere Lösungsmittel und Reaktionstemperatur mehr an die in der Literatur beschriebenen Methoden anzugleichen und zusätzlich die Stöchiometrieverhältnisse systematisch zu untersuchen.

^{*)} tatsächlicher Peroxidgehalt, jodometrisch bestimmt

Experimentelles zu dem Kapitel: 3.1 Massenspektrometrische Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Stickstoffwasserstoff N_2H_2

1 Allgemeines zum apparativen Aufbau

Die Massenspektren von N_2H_2 bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV und niedrigeren Ionisierungsenergien wurden mit einem Gerät CH7 (Fa. Varian, Bremen) aufgenommen. Die Probenzuführung erfolgte mittels der "Röhrchenmethode", die bereits auf S.157f beschrieben wurde. Die Niederenergiespektren unter reproduzierbaren und exakteren Ionisierungsbedingungen (vgl. in diesem Abschnitt 3.2) sowie die Messungen der Auftrittspotentiale erhielt man mit einem Gerät CH4 (Fa. MAT/Varian, Bremen), einer speziellen, von Fox und Mitarbeitern¹⁴⁰⁾ angegebenen Ionenquelle und dem dazugehörigen Betriebsgerät.

Das Einlaßsystem wurde nach folgenden Grundsätzen völlig neu konzipiert: 1) Direkter, kurzer Zugang zur Foxionenquelle ganz in Glas (wegen der Gefahr metallkatalysierter Stickstoffwasserstoff-Zersetzung), 2) bestmögliche vakuumtechnische Bedingungen (vgl.¹⁴⁵⁾) und 3) Möglichkeit, Eichsubstanzen zusammen mit der zu vermessenden Substanz einzubringen. Die Realisation des neuen Einlasses konnte sich an die Lösung "großer Ganzglaseinlaß für CH7 unter Umgehung der Ofenschleuse" (vgl. Abb.39) anlehnen. Abgesehen von Veränderungen geometrischer Art wurde in dem Teil, der sich im Massenspektrometer befindet, lediglich das sehr kleine Loch durch eine Öffnung des vollen Einlaßquerschnitts (Innen- ϕ = 10 mm) ersetzt, im äußeren Teil gabelt er sich in zwei identische, getrennt verschließbare und vorevakuierbare Zweige (Innen- ϕ je 10 mm), durch welche die zu vermessende Substanz über den einen Ast, der oder die Eichsubstanzen

gleichzeitig über den anderen Ast eingelassen werden können. Die Druckregulierung erfolgt bei den Standards durch Regulierung der Hähne und/oder durch thermostatisierte Bäder über den Dampfdruck.

Die Entwicklung des zu vermessenden N_2H_2 erfolgte im Falle der Thermolysereaktionen der Alkalimetall-tosylhydrazide im HV des Massenspektrometers nach Anschluß des Thermolyse- und Reinigungsteiles (Abb.45) oder nur eines Thermolysekolbens mit MTH an den einen Ast der erwähnten Verzweigung im Einlaß. Bei der Darstellung von N_2H_2 durch mikrowellenenergetische Hydrazinzerersetzung wurde entsprechend die komplette Mikrowellendarstellungsapparatur (Abb.38) über den Druckreduzierungs- (Abb.40) und Differentialpumpenteil mit dem Massenspektrometer verbunden. Der N_2H_2 -Druck wurde über die Thermolysetemperatur bzw. im Falle der N_2H_4 -Radiolyse durch die Saugleistung beim Differentialpumpen geregelt.

2 Allgemeines zur Messung von Auftrittsenergien

2.1 Meßmethode

Die "Retarding Potential Differenz-" (RPD-) oder Bremsspannungsdifferenz-Methode von Fox und Mitarbeitern¹⁴⁰⁾ liefert von allen möglichen Verfahren zur Messung von Auftrittsenergien mittels Elektronenstoßionisation die genauesten Werte (Einwände¹⁴¹⁾), da sie mit quasimonoenergetischen Elektronen arbeitet ($\Delta E_e = 0,01$ eV). Bei allen anderen Verfahren haben die durch Glühemission erzeugten Elektronen eine der Maxwell'schen Energieverteilung entsprechende Energiebreite (bei einer Kathodentemperatur von 2000 K ist $\Delta E_e = 0,17$ eV). Dies führt in der Nähe der Auftrittsenergie eines Ions zu einem "thermischen Fuß" der Ionenstromkurve, dessen rechnerische oder graphische Eliminierung der Anlaß zahlreicher Bemühungen war

(Übersicht in¹⁴²⁾). Über bauliche und schaltungstechnische Maßnahmen zur Erreichung monoenergetischer Elektronen bei der Fox-Methode sei auf die Spezialliteratur^{140,143)} verwiesen.

Für eine exakte Messung von Auftrittspotentialen darf der Totaldruck in der Ionenquelle 10^{-6} Torr nicht übersteigen¹⁴⁵⁾, eine Forderung, die gerade bei den Messungen an Fragmentionen auf die Empfindlichkeit der Anzeige zielt. Da man bei AP-Messungen direkt oder indirekt das Verschwinden oder das eben erfolgende Auftreten eines Ions an dessen Ionenstrom verfolgt, setzt das Untergrundrauschen der Meßanordnung eine natürliche Grenze. Man benutzt deshalb weite Spalte von 0,3 mm, was wegen der damit verbundenen reduzierten Massenauflösung ein völlig untergrundfreies Leerspektrum erfordert, da andernfalls Irrtümer durch doppelt belegte Massen eintreten können.

Zum Zwecke der Reproduzierbarkeit der Meßwerte wurden alle Messungen unter möglichst vergleichbaren Bedingungen durchgeführt:

- a) Ionenquellenbedingungen: Grundeinstellung durch stets wiederholtes optimales Fokussieren auf Peakform und -höhe. Keine Veränderung der bei Kontrollmessung optimierten Werte für Impulsfolgen der Quellenelektronik. Die Impulsfolge wurde laufend oszillographisch auf Konstanz kontrolliert. Konstanz der Quellentemperatur während der Messungen wegen ihres Einflusses auf die Geometrie der Quelle und auf den Energieinhalt der zu vermessenden Substanz. Die Quellentemperatur sei minimal (vgl. S.250). Minimalisierung der Verschmutzung und der Oberflächenbelegung der Quellenbauteile durch gründliches Ausheizen zwischen den Meßreihen.
- b) Druckverhältnisse: Besonders kritisch ist das Konstanthalten des Totaldrucks, des Substanzdrucks und des Standarddrucks, nicht

nur bezüglich kurzzeitiger Schwankungen, sondern auch im Hinblick auf langwährende Trends im Verlauf der Messungen. Als Maßnahmen dienten: 1) genügend große, eng thermostatisierte Bäder ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ reichen eben aus) zur Thermolyse der Salze bzw. zur Kühlung des Hydrazins (Radiolyseverfahren) bzw. der Eichsubstanzen; 2) genügend lange Wartezeiten am Anfang der Messung mit laufender Kontrolle des Totalionenstroms, sowie Zwischen- und Schlußprüfungen des Totalionenstroms.

Zur Überprüfung der Meßwerte wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

- a) Die Standards wurden so gewählt, daß der Meßwert immer zwischen zwei oder mehreren Eichwerten lag, wobei zusätzlich darauf geachtet wurde, daß die energetischen und m/e -Abstände möglichst klein waren. Als Eichsubstanzen dienten: Benzol 9,17 eV, Toluol 8,80 eV, Argon 15,68 eV, Ammoniak 10,15 eV, Hydrazin 8,89 eV, Stickstoff 15,65 eV^{139,146}).
- b) Häufige Messung der Standards untereinander (ihre Ist- gegen Sollwerte aufgetragen, müssen auf einer Geraden liegen). Damit kann auch die korrekte Funktion der Meßanordnung überprüft werden. Die Größe der Ist-Soll-Abweichung für einen Standard über einen längeren Zeitraum hinweg muß möglichst konstant bleiben.
- c) Alle Messungen wurden bei den niedrigsten, eben noch ausreichenden Ionenströme liefernden Drücken durchgeführt.

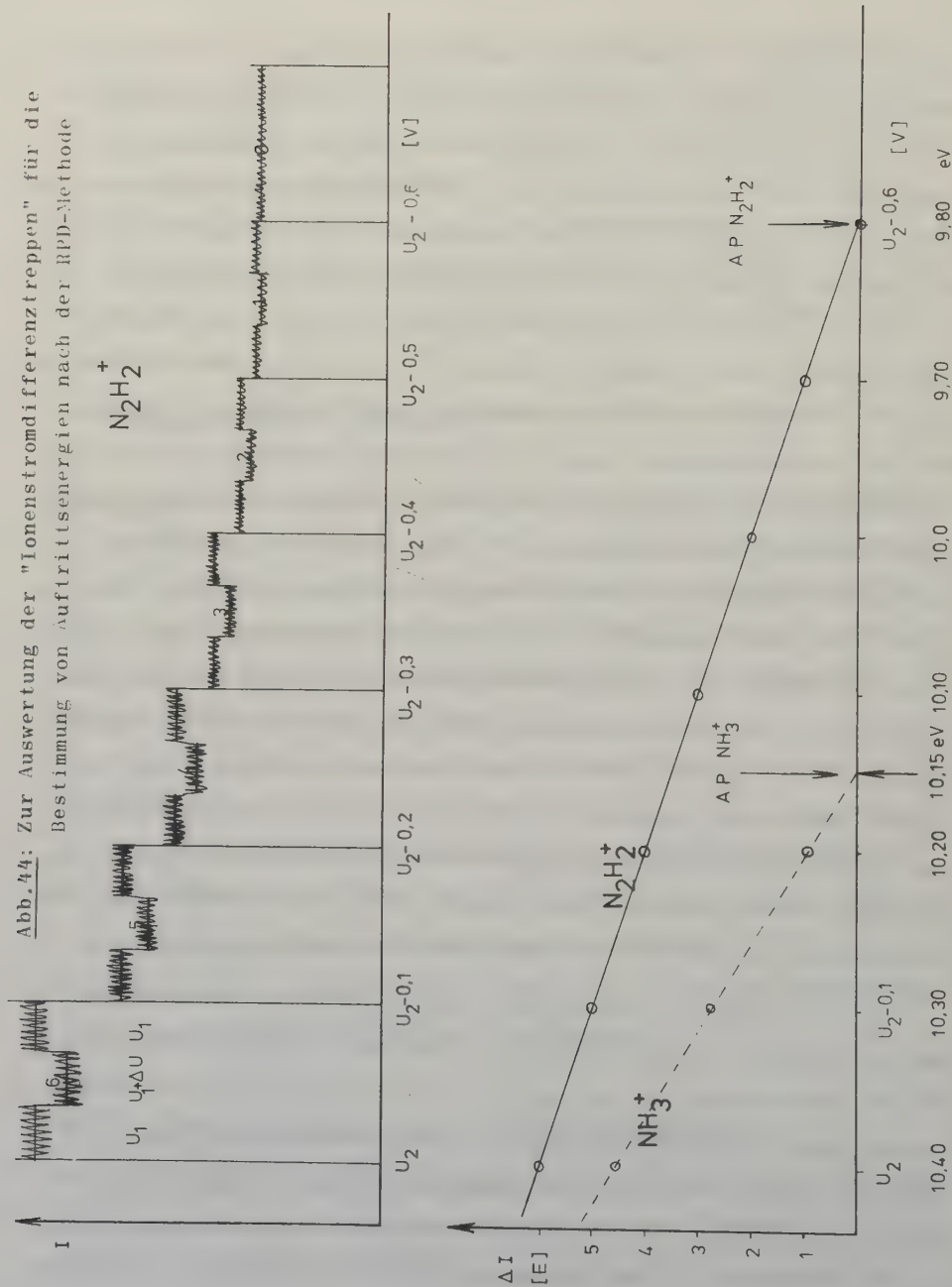
2.2 Bestimmung und Auswertung von Auftrittspotentialen

Die Messung der Auftrittsenergie eines Molekül- oder Fragmentions erfolgte nach Justierung der Quelle und der Elektronik, Überprüfen des Untergrunds, Einrichten des Drucks der zu vermessenden

Substanz und der ausgewählten Standards (wobei durch Orientierungsmessungen der für das gewünschte Ion eben noch ausreichenden Minimaldruck und der notwendige Anteil an Eichsubstanzdrücken ermittelt wurde) und Beobachten der Ionenstromkonstanz folgendermaßen: Man registrierte für das Molekülion eines Standards mit stufenweise fallender Ionisierungsenergie (Schritte von 0,05 - 0,1 eV) die Ionenstromdifferenzen (siehe Auswertung) bis diese Null wurden, anschließend mit steigender Ionisierungsenergie (bis etwa 0,5 - 1 eV über den Einsatzzpunkt), dann wieder mit fallender Ionisierungsenergie. Sofort anschließend wurden entsprechend "Ionenstromdifferenztreppen" des fraglichen Substanziions gemessen, wobei keinerlei Veränderungen an der Gesamtanordnung erfolgen durften. Es schloß sich die Messung des zweiten Standards, dann wieder des fraglichen Ions, eines (dritten) Standards, wieder des Ions und schließlich des ersten Standards an. Sofern für ein weiteres Ion aus der zu vermessenden Substanz keine Druckänderung nötig war, wurde dieses sofort in der eben beschriebenen Weise vermessen. Andernfalls mußten Substanz- und ev. die Standarddrücke neu gewählt und stabilisiert werden. Um die Verlässlichkeit der Meßergebnisse zu erhöhen, wurde jedes Ion an einem anderen Tag mindestens noch einmal nach völliger Neujustierung vermessen.

Die registrierte Ionenstromdifferenz ΔI hat ihre Ursache in dem zur Energiehomogenisierung der Elektronen benutzten Prinzip der Fox-Ionenquelle, in der zuerst durch Anlaufenlassen der Elektronen gegen eine Bremsspannung U_1 deren niederenergetischer Teil ($E_1 \leq eU_1$) scharf abgeschnitten wird. Der energiereichere Teil verursacht nach seiner Beschleunigung durch die Ionisierungsspannung U_2 den Ionenstrom I_1 . Das Drücken der " Δ -Taste" erhöht U_1 um ΔU und

Abb. 44: Zur Auswertung der "Ionenstromdifferenzentreppen" für die Bestimmung von Auftrettsenergien nach der RPD-Methode



schließt damit alle Elektronen mit $E_2 \leq e(U_1 + \Delta U)$ von einer Beschleunigung durch U_2 und damit von einer Ionisierungsmöglichkeit aus, wodurch $I_2 < I_1$ wird und die Differenz ΔI nur durch Elektronen der Energie $E = eU_1 - e(U_1 + \Delta U) = e\Delta U$ verursacht wird. Wird $\Delta I = 0$, so hat selbst die Elektronenenergie $e(U_1 + \Delta U)$ nicht mehr zu einer Ionisierung ausgereicht, das Ion ist eben nicht mehr aufgetreten. Die an diesem Punkt benutzte Beschleunigungsspannung U_2 entspricht der Auftrittsenergie des Ions.

Zur Auswertung der Meßergebnisse trägt man die Ionenstromdifferenz ΔI gegen die eingestellte Ionisierungsspannung U_2 auf. Man erhält, anders als bei den sonstigen Verfahren, eine Gerade oder eine Folge von sich schneidenden Geraden (s.unten). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse markiert die (noch unkorrigierte) Auftrittsenergie des gemessenen Ions. Trägt man in das Diagramm die Geraden für die Standard-Messungen ein, so kann man aus dem Ist-Wert und dem der Literatur^{139,142)} entnommenen Sollwert eine Korrekturdifferenz errechnen, die zur Verschiebung der Energieskala der Substanzmessung dient. Üblicherweise ist diese Korrektur nicht linear für die Auftrittsenergien verschiedener Standards, so daß man in einem gesonderten Diagramm Ist- gegen Sollwerte der benutzten Standards anträgt und daraus den Substanzsollwert entnimmt (vgl. Abb.44).

2.3 Zur Frage der Knicke in den Ionenstrom(differenz)kurven

Bei der Anwendung genügend energiehomogener Elektronen zur Ionisierung beobachtet man Ionenstromdifferenzkurven mit diskontinuierlich sich ändernden Steigungen¹⁴⁷⁾; bei der RPD-Methode kann man daher eine Folge von Geraden mit verschiedener Steigung erhalten, wenn man die oben erwähnten Ionenstromdifferenzen aufträgt.

Ursachen für das Auftreten derartiger Diskontinuitäten bzw. von Knicken in RPD-Kurven können sein:

1. Innere Überschußenergie (Schwingungs-, Elektronenanregungsenergie) des Ions
2. Autoionisation
3. Bildung des gleichen Ions durch einen weiteren, andersgearteten Ionisierungs-Fragmentierungs-Vorgang
4. Vorliegen von Isomerengemischen

Zu 1.:

Zur Erklärung des Ionisationsvorgangs kleiner Moleküle zieht man mit Vorteil das Franck-Condon-Prinzip¹⁴⁸⁾ heran. Da die Ionisierungsgeschwindigkeit (10^{-15} bis 10^{-16} sec) mindestens 100 mal größer ist als die Zeitdauer einer Schwingung (10^{-12} bis 10^{-13} sec) ändern sich während der Ionisierung die Kernabstände nicht ("Vertikaler Übergang"). Da die Potentialkurven des Moleküls und des daraus gebildeten Molekülions im allgemeinen unterschiedlich sind, entsteht das Molekülion demnach häufig in angeregtem Zustand. Verschiedene Rotationszustände sind aufgrund ihrer kleinen Energiedifferenzen nicht auflösbar. Anders, die verschiedenen Schwingungszustände, die zu Knickfolgen im Abstand von 0,2 bis 0,5 eV (= Schwingungsenergien von 1600 bis 4000 cm^{-1}) führen können. Allerdings sind im Falle der Elektronenstoßionisation (anders als im Falle der Photoionisation) offenbar noch keine Beispiele bekannt. Knicke infolge zusätzlicher elektronischer Anregung sind in der Nähe der Auftrittsenergie unwahrscheinlich, da die Energiedifferenzen zwischen elektronisch angeregter Zustände relativ groß sind (vgl. PE-Bandendifferenzen). Eine Korrelation für derartige Knicke aus RPD- bzw. Messungen mit Energiefilter mit den UV-Absorptionen angeregter Zustände wurde erfolgreich durchgeführt z.B. für $\text{N}_2^{+ 149)}$,

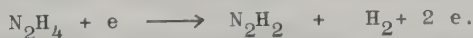
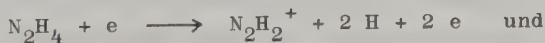
O_2^{+150} und NH_3^{+151}).

Zu 2.:

Autoionisation ist möglich, wenn eine Anzahl angeregter Molekülzustände über dem niedrigsten Niveau des Molekülkations liegen. Als "anfällig" gelten Moleküle mit π -Elektronen, jedoch wurden auch in Methan, Ammoniak und Wasser in der Gegend von 20 eV Autoionisationen beobachtet¹⁵²). In diesem Fall erhält man innerhalb der stufenweise fallenden Steigung der Ionenstromkurve einen Bereich mit verzögertem, oft sogar kurz steigendem Ionenstrom, d.h. eine Schulter oder ein flaches Maximum in der Flanke der Ionenstromkurve. Autoionisationen lassen sich demnach relativ leicht erkennen¹⁵³), auch liegt der Energiebereich, in dem sie vorkommen, weit oberhalb der Auftrittsenergie.

Zu 3.:

Die Bildung eines bestimmten Ions auf zwei Wegen ist zwangsläufig nur bei Fragmentierungen beobachtbar, und dort auch nur dann, wenn mindestens zwei Teilchen aus dem Molekül abgetrennt werden. Z.B. gilt für das Bruchstück $N_2H_2^+$ ($m/e = 30$) aus der Hydrazinionisierung¹³⁷):



Für das N_2H_2 -Problem ist dieses Phänomen nur im Zusammenhang mit dem Bruchstück N_2^+ wesentlich.

Zu 4.:

Isomere Verbindungen (m/e für Molekül- und Bruchstückionen ist gleich) müssen, falls sie sich in ihrer Auftrittsenergie unterscheiden, in den Ionenstromdifferenzkurven Knicke verursachen. Leider ist in der Literatur noch kein entsprechendes Beispiel be-

schrieben. Daß man indes die Auftrittsenergie zur Strukturdifferentenzierung von Ionen gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Herkunft heranziehen kann, zeigte Harrison¹⁵⁴⁾ (vgl. auch separate Messungen von Auftrittsenergien an konfigurationsisomeren organischen Verbindungen¹⁵⁵⁾).

2.4 Zur Frage der Überschußenergie von Ionen

a) Um während der Aufenthaltsdauer von 10^{-5} bis 10^{-6} sec eines Ions in der Ionenquelle eine Bruchstückbildung mit einer Minimalgeschwindigkeitskonstanten $k_1 \gg 10^5 \text{ sec}^{-1}$ zu ermöglichen, wird eine kleine Aktivierungsenergie benötigt ("kinetic shift")¹⁵⁶⁾. Für $\text{N}_2\text{H}_2 + e \longrightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H} + 2e$ errechnet sich z.B. der kinetic shift zu $0,005 \text{ eV}$ ¹⁵⁷⁾. Die Auftrittspotentialerhöhung liegt also weit unter der Meßunsicherheit einer Fox-Anordnung.

b) Bruchstücke können mit überschüssiger kinetischer Energie behaftet sein, wenn ihre Bildung aus einem abstoßenden Zustand des Molekülions heraus erfolgt. Der zu einer Erhöhung der Auftrittsenergie des Bruchstücks führende Effekt wird offenbar für mehratomige Moleküle nicht beobachtet¹⁵⁸⁾. Ferner findet man zusätzliche kinetische Energie bevorzugt dann, wenn bei der Fragmentionbildung ein stabiles Molekül (H_2 , CO) gebildet wird¹⁵⁸⁾ z.B. bei der Entstehung von $(\text{M}-2)^+$ aus Alkanen unter Wasserstoffabspaltung. Für die Bildung von H_2 und N_2^+ aus N_2H_2 könnte daher überschüssige kinetische Energie möglich sein. Über ihre Größenordnung gehen die Ansichten weit auseinander¹⁹⁸⁾; allgemein wird akzeptiert, daß bei der Bildung von zwei Bruchstücken dasjenige mit der niedrigeren Auftrittsenergie ohne zusätzliche kinetische Energie entsteht. Ferner kann kinetische Energie von Ionen an besonders geformten metastabilen Peaks erkannt werden¹⁵⁹⁾. In den Massenspektren von N_2H_2 wurden keine derartigen Peaks gefunden.

c) Die Auftrittsenergie eines Molekül- oder Fragmentions kann durch mitgebrachte oder in der Ionenquelle erworbene Wärmeenergie erniedrigt werden. Der Effekt ist für kleinere Moleküle nicht sehr groß¹⁶⁰⁾. Die Auftrittspotentialerniedrigung beträgt z.B. für n-Hexan ($m/e = 86$) bei einer Einlaßtemperatur von 28°C und einer Ionenquellentemperatur von 150°C maximal $0,16\text{ eV}$.

Die oben besprochenen Effekte können - sofern sie sich nicht kompensieren - zu einer Verschiebung der Ionenstromdifferenzkurven führen, was eine Verfälschung der Absolutwerte der Auftrittsenergien bedingt. Unbeschadet von der dadurch beeinträchtigten Präzision des Absolutwertes erhält man jedoch - wie Chupka¹⁵⁶⁾ zeigte - bei der massenspektrometrischen Vermessung ähnlicher Ionisierungsprozesse exakte Relativwerte.

3 Durchgeführte Messungen

3.1 Messungen bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV

Bei der Bearbeitung von Konstitutions-Isomerenproblemen kann die Massenspektrometrie häufig mit Nutzen eingesetzt werden. Dies gilt leider nicht einschränkungslos für die Untersuchung einfach gebauter, kleiner Moleküle, weil hier meist nicht mehr unterschiedliche Fragmentierungsmöglichkeiten zu deutlich verschiedenen Zerfallsmustern der isomeren Moleküle führen.

So findet man für den Stickstoffwasserstoff N_2H_2 , unabhängig von der Darstellungs-Methode (Radiolyse von N_2H_4 , Thermolyse von MTH) ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) stets das Molekülion, die Fragmentionen (M-1) und (M-2) mit großer Intensität, die Bruchstücke (M-15), (M-16), (M-28) und M-29) in geringer Intensität. Damit sind alle

denkbaren Massen belegt, man findet keine Unterschiede im Zerfalls-
schema und mithin keine Hinweise auf die Bildung isomerer N_2H_2 -
Moleküle.

Will man die zweite Informationsmöglichkeit, die Peak-Intensi-
täten, für den N_2H_2 -Isomerennachweis heranziehen, so kommen aus
Gründen der Meßgenauigkeit zunächst nur die drei intensiven Ionen
bei $m/e = 30$, 29 und 28 in Betracht. Da jedoch die Intensität des
Ions N_2^+ ($m/e = 28$) bestimmt wird 1) durch die Menge des bei der
Thermolyse im Salz bereits entstehenden Stickstoffs (im wesentli-
chen ein Maß der dort ablaufenden Disproportionierung), 2) durch
die Menge des "unterwegs" und in der Ionenquelle thermolytisch
aus N_2H_2 gebildeten Stickstoffs und 3) schließlich durch die Wahr-
scheinlichkeit, mit der N_2^+ aus N_2H_2 durch Elektronenbeschuß ent-
steht, kann man die Höhe des Peaks bei $m/e = 28$ keinesfalls in die
Überlegungen einbeziehen. Damit bleibt als einziges Kriterium das
Intensitätsverhältnis Molekülion zu (M-1)-Ion.

In der Tabelle 38 sind die Intensitätsverhältnisse des Mole-
külions $N_2H_2^+$ zum Bruchstückion (M-1) N_2H^+ für N_2H_2 , dargestellt
aus den verschiedenen Alkalimetall-tosylhydraziden bzw. aus der
Hydrazinradiolyse angegeben (Hydrazinpeakanteile sind abgezogen).

Tab.: 38 Intensitätsverhältnisse von M^+ und $(M-1)^+$ von N_2H_2 aus
verschiedenen Quellen; 70 eV; CH7

Diimin- quelle	Intensität für m/e	
	29	30
LiTH	100	88
NaTH	100	85
KTH	100	98
RbTH	100	85
CsTH	100	87
MWE	100	87

Mit Ausnahme des aus Kalium-tosylhydrazid entwickelten N_2H_2 erreicht das Molekülion ca. 85% der Intensität des (M-1)-Fragmentions.

3.2 Zu den Messungen bei niedriger Ionisierungsenergie

Die Peak-Höhe ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der das betreffende Ion gebildet wird. Erfordert die Fragmentierung unterschiedliche Energien, was bei Isomeren erwartet werden kann, so muß sich dies bei niedrigen Ionisierungsenergien an der Ionenausbeute, d.h. in der Peak-Höhe bemerkbar machen. Es wurden daher Massenspektren der aus den verschiedenen Alkalimetall-tosylhydraziden entstehenden Thermolysegase bei niedrigen Ionisierungsspannungen vermessen. Im Laufe dieser Messungen fand man, daß die Intensität für $m/e = 29$ relativ zum Molekülion $N_2H_2^+$ unterhalb 20 eV sehr stark von der Höhe der Ionisierungsspannung abhängt. Beim Massenspektrometer CH7 ist aber leider die Einstellung der Ionisierungsspannung weder in ihrem Absolutwert, noch in ihrer Reproduzierbarkeit mit einer in diesem Fall genügend großen Genauigkeit möglich.

Trotzdem sind die Ergebnisse dieser Messungen in der Tab. 39 dargestellt, weil sie für eine orientierende Voruntersuchung geeignet erscheinen. Demnach kann für die Thermolysegasuntersuchungen nach der Röhrchenmethode (vgl. S.157) eine Intensität von 20% für $(M-1)^+$ bezogen auf M^+ als kritische Grenze für zwei Gruppen von N_2H_2 -Quellen angesehen werden, wenn man 15 eV einstellt (vgl. nachstehende Ergebnisse der exakten Messungen am CH4).

Tabelle 39: Intensitätsverhältnisse für die Ionen M^+ und $(M-1)^+$ von N_2H_2 aus verschiedenen Quellen; Gerät CH7; Ionisierungsenergien 20 und 15 eV

Diimin- quelle	Peakhöhen bei 20 eV		Peakhöhen bei 15 eV	
	m/e = 30	m/3 = 29	m/e = 30	m/e = 29
LiTH	100	37	100	16
NaTH	100	39	100	17
KTH	100	39	100	14
RbTH	100	43	100	20
CsTH	100	45	100	23
MWE	100	49	100	18

Wegen der eben erwähnten technisch bedingten Unsicherheiten der Niederenergiespektrenaufnahme mit dem Gerät CH7 wurden Niederenergiespektren mit dem Massenspektrometer CH4 durchgeführt, bei dem diese Probleme nicht bestehen; (die Einstellgenauigkeit beträgt 0,01 eV). Zusätzlich wurde der Absolutwert der Ionisierungsspannung (im Zusammenhang mit Messungen der Auftrittsenergien, vgl. 2.1) mittels Eichsubstanzen bestimmt. Die Messungen erfolgten mit der Fox-Ionenquelle in ungepulstem Betrieb; sie funktioniert dabei ähnlich einer normalen Gasquelle. Es wurden Niederenergiespektren von 30 bis 10 eV in Schritten von 1 eV aufgenommen. Da sich in den Intensitätsverhältnissen erwartungsgemäß keine Unstetigkeiten erkennen ließen, sind in den folgenden Tabellen gemessene und hydrazinkorrigierte Intensitäten für 30, 20 und 15 eV angegeben (bei 10 eV findet man keine Fragmentierung mehr).

Der Tabelle 40 entnimmt man, daß bei niedrigen Ionisierungsenergien innerhalb der Meßgenauigkeit die Intensitätsverhältnisse Molekülion zu $(M-1)$ -Fragmentation jeweils für N_2H_2 aus LiTH und KTH

Tabelle 40: Gemessene (oberer Teil) und hydrazinkorrigierte (unterer Teil) Peak-Intensitäten bei niedrigen Ionisierungsspannungen für verschiedene Diimin-quellen; CH₄, Fox-Ionenquelle, ungepulst; $P \approx 7 \cdot 10^{-7}$ Torr.

eV	30				20				15			
m/e	28	29	30	32	28	29	30	32	28	29	30	32
LiTH	64,8	67,0	100	20,3	19,7	42,9	100	17,6	0,2	18,5	100	17,2
KTH	41,8	68,4	100	12,7	11,4	43,5	100	10,6	0,3	18,8	100	12,8
RbTH	26,6	76,3	100	5,3	7,3	48,7	100	4,8	0,2	22,8	100	5,1
CsTH	n.b.	82,1	100	12,9 ^{b)}	11,9	53,0	100	11,0 ^{b)}	2,9	34,2	100	11,8 ^{b)}
MWE	-	-	-	-	(59, ^{a)} 4	52,0	100	0	(10, ^{a)} 4	32,5	100	0
LiTH	65	68	100	0	20	42	100	0	0	19	100	0
KTH	42	69	100	0	11	43	100	0	0	19	100	0
RbTH	27	77	100	0	7	49	100	0	0	23	100	0
CsTH	n.b.	83	100	0	12	53	100	0	3	34	100	0
MWE	-	-	-	-	(59) ^{a)}	52	100	0	(10) ^{a)}	33	100	0

Bem.:

- a) Wegen des bei der MWE in sehr großen Mengen entstehenden Stickstoffs darf dieser Wert nicht zum Vergleich herangezogen werden.
- b) N₂H₄ wegen Memoryeffekt noch erhöht. Für die Argumentation ohne Belang.

bzw. CsTH und N₂H₄-Radiolyse gleich sind. (N₂H₂ aus NaTH wurde nicht entsprechend vermessen, jedoch kann man es, wie die Niederenergiespektren aus Messungen mit dem Gerät CH7 zeigen, in die Reihe LiTH und KTH einordnen.) Das aus dem RbTH in Freiheit gesetzte N₂H₂ nimmt eine Übergangsstellung ein. Besonders charakteristisch erscheinen die Unterschiede in den Massenspektren bei 15 eV. Der (M-1)⁺-Peak von N₂H₂ aus CsTH bzw. aus der Hydrazinradiolyse ist hier nahezu doppelt so intensiv wie der Peak von N₂H₂ aus LiTH und

KTH. So beträgt die Intensitätszunahme des Ions N_2H^+ , stammend von N_2H_2 aus CsTH, bezogen auf N_2H^+ , gebildet von N_2H_2 aus LiTH bei 30 eV 22%, bei 20 eV 26% und bei 15 eV 79%.

3.3 Messungen von Auftrittspotentialen an N_2H_2

Die Ergebnisse der Messung von Ionisierungs- und Auftrittspotentialen von N_2H_2 und dessen Fragmentionen sowie an anderen Stickstoffwasserstoffen sind in der Tabelle 5, S.68 zusammengestellt.

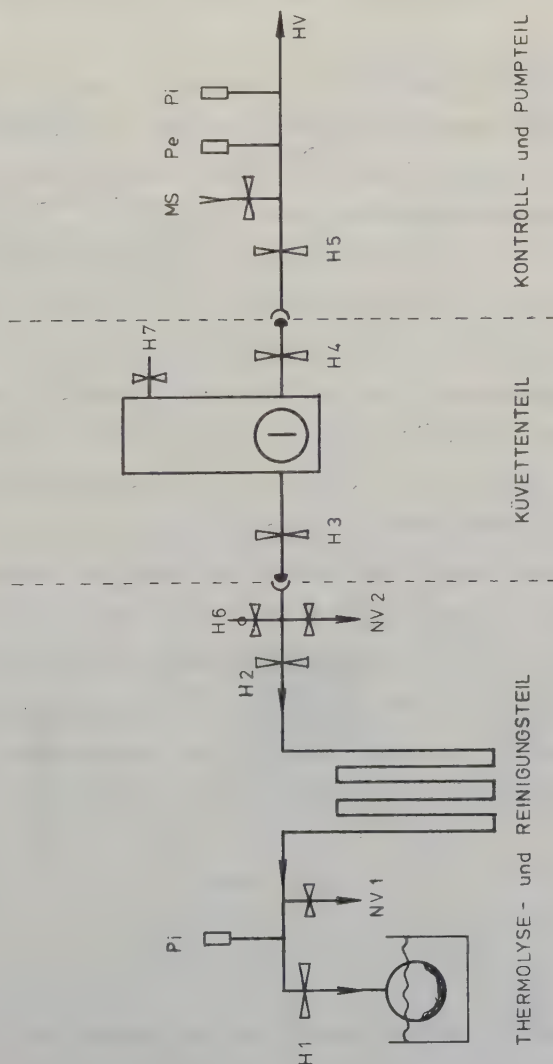
Experimentelles zu den Kapiteln 3.4 und 3.3:

IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen an N_2H_2

1. Apparatives

Gemäß Abb.45 bestand die Apparatur zur Aufnahme von IR- und UV-Spektren von N_2H_2 bei tiefer Temperatur aus drei Funktions-
teilen:

Abb. 45: Schema der Apparatur zur Herstellung von N_2H_2 -Proben für "optische" Tieftemperaturspektren"



0 10 20 cm

Dem Thermolyse- und Reinigungsteil zur Rein-Darstellung von N_2H_2 durch Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydrazin (im wesentlichen identisch mit dem bereits im Musteransatz zur präp. Diimindarstellung beschriebenen, vgl. S.175), der von der Apparatur abtrennbaren Tieftemperaturküvette (vgl. unten) und dem Pumpeinteil (nur die in diesem Fall notwendigen Zusatzteile sind gezeigt).

Zur Tieftemperaturküvette ist folgendes zu sagen: Es mußte eine transportable Küvette entwickelt werden, die sowohl an die N_2H_2 -Darstellungsapparatur angeschlossen, als auch in das IR- und UV-Spektrometer eingesetzt werden konnte.

Die Abb. 46 zeigt die anfangs benutzte Ganzglasversion einer Tieftemperaturküvette für IR-Aufnahmen. Zwischen den beiden parallel angebrachten äußeren KBr-Fenstern ($\varnothing = 50$ mm, $d = 6$ mm mit Zweikomponentenkleber auf die angeschliffenen Trägerflächen HV-dicht geklebt) befindet sich das innere kühlbare KBr-Fenster ($\varnothing = 25$ mm, $d = 3$ mm) in der Öffnung eines Kupferblocks (fest eingespannt über dünne Cu-Folienstreifen). Der Kupferblock selbst ist mittels eines Glas-Metall-Übergangs mit einem Kühlfinger aus Glas verschmolzen, der über einen Schliff (NS 60; als Schliffett eignet sich Lithelen (Fa. Leybold, Köln)) mit dem Küvettengefäß verbunden werden kann. Im Falle einer Aufkondensation von N_2H_2 steht das innere Fenster quer zum Einlaßrohr (unten), das mit dem Ausgang der Kühlschlange verbunden ist.

0 50 100 mm

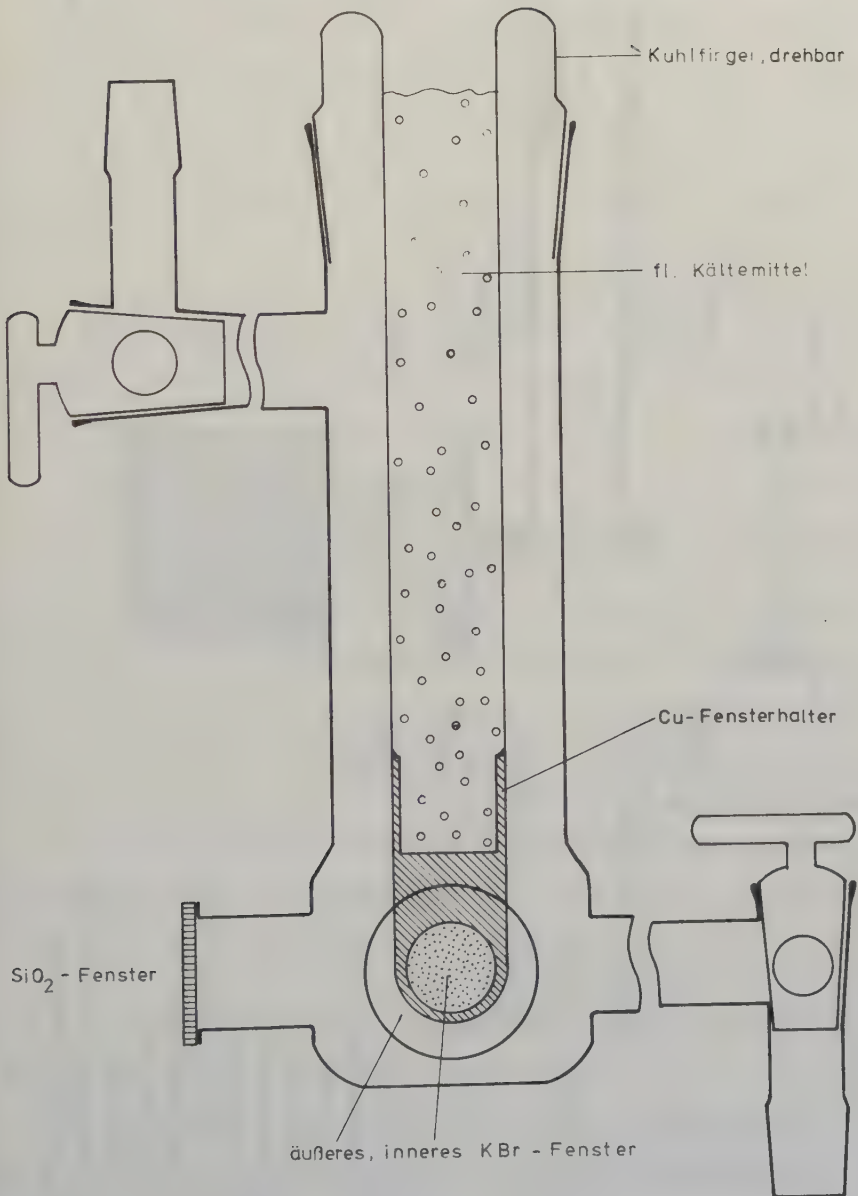
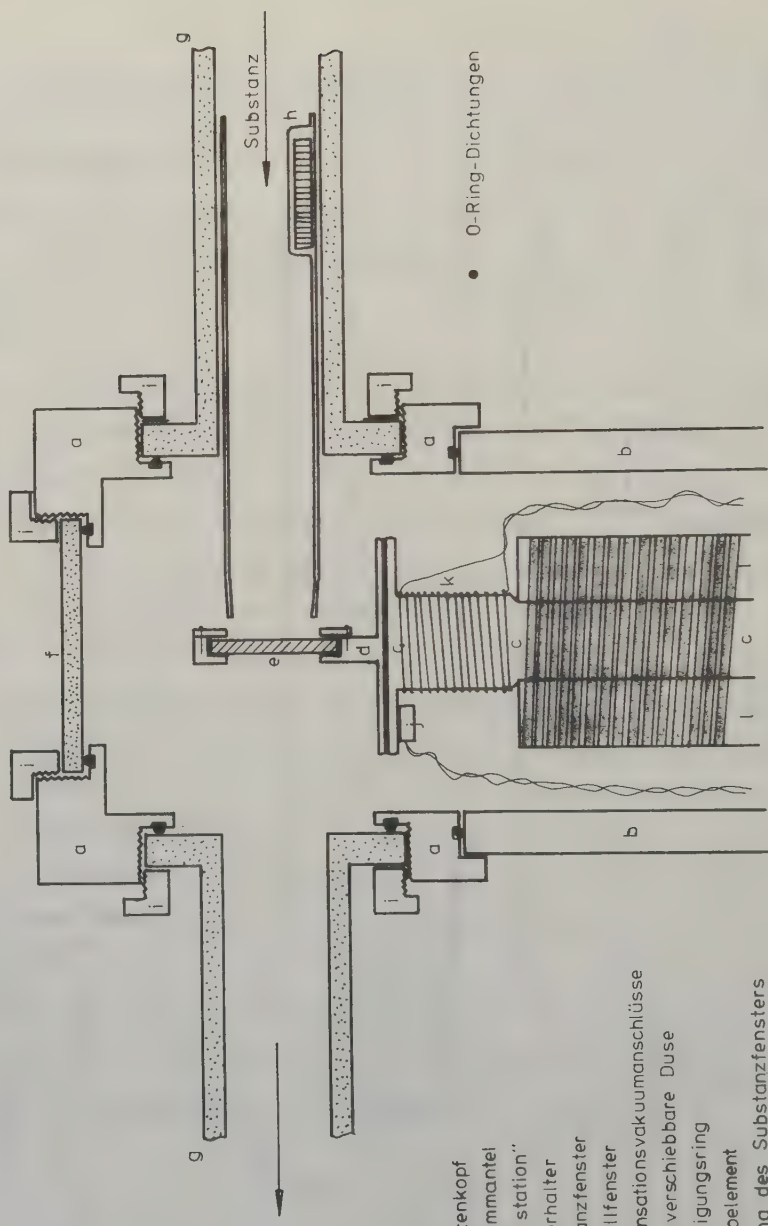


Abb. 46: TIEFTEMPERATURKÜVETTE aus GLAS, Meßstellung

Abb. 47: Längsschnitt durch den oberen Teil der Küvette des Cryocoolers nach dem Umbau
(Kondensationsstellung)



• O-Ring-Dichtungen

- a Küvettenkopf
- b Vakuummantel
- c "cold station"
- d Fensterhalter
- e Substanzfenster
- f Kontrollfenster
- g Kondensationsvakuumanschlüsse
- h magn. verschiebbare Duse
- i Befestigungsring
- j Thermoelement
- k Heizung des Substanzfensters
- l geheizter Teflonmantel

Maßstab 1:2

Die Abb. 47 zeigt einen Längsschnitt durch den oberen Teil der neueren, nahezu idealen und vielseitig in der Spektroskopie einsetzbaren Tieftemperaturmetallküvette, die durch Ausbau eines handelsüblichen Cryocoolers, Modell 21, Fa. CTI, Waltham, Mass. USA erhalten wurde. Die Kühlung erfolgt bei ihr durch Heliumgas, das im geschlossenen Kreis geführt wird, mittels sinnreich gekoppelter Verdichtungs- und Entspannungsvorgänge des Gases. Die Temperatur wurde durch elektrische Gegenheizung im Bereich zwischen 13 - 310 K auf $\pm 0,1$ K über einen elektronischen Temperature Controller G 94, Fa. Oxford Instruments, Oxford, England, geregelt. Im einzelnen wurden bei unverändertem Kühlsystem (cold station c der Abb. 47) folgende Änderungen a) - e) am Cryocooler durchgeführt:

- a) Durch Verbesserungen insbesondere an den Dichtflächen und Dichtungen der Fenster im Küvettenkopf (a in Abb. 47), zwischen Küvettenkopf und Vakuummantel (b) sowie der elektrischen Durchführungen in den Vakuummantel wurden Vakua im 10^{-7} Torr-Bereich möglich.
- b) Um katalytische Zersetzungen von Stickstoffwasserstoffen an Metallen auszuschließen, wurden alle Metallflächen, die mit Substanz in Kontakt kommen konnten (d.h. das Innere des Vakuumteiles: Küvettenkopf (a), Vakuummantel (b), Fensterhalter (d) und die Teile der coldstation (c), die nicht mit dem Teflonmantel (l) oder der elektrischen Heizung (k) bedeckt waren) mit mehreren dünnen Siliconschichten ("Leckspray", Fa. Edwards, Frankfurt/M.) überdeckt.
- c) Damit die elektrische Heizung zur Temperaturregelung auch im HV keinerlei Gase (z.B. organische Amine aus der Kunststoffträgerfolie) entwickelte, wurde diese neu konzipiert und besteht

nun aus unisoliertem Kanthaldraht (Fa. Andrae, München), der auf hauchdünne Glimmerfolie gewickelt wurde.

d) Anstelle zweier, in der Originalküvette gegenüberliegender Fenster wurden zwei im Durchmesser passende Planschliffe aus Glas (Schliffaußen- $\varnothing = 50$ mm, Bohrung 22 mm) an die 25 mm Younghähne (H3 bzw. H4 der Abb.45) angeschmolzen waren, eingesetzt. Die Anschlußstücke (g) wurden einschließlich der Hähne und fettlosen Verbindungs joints (System Young, GSB) wegen der Lichtempfindlichkeit von N_2H_2 lichtundurchlässig lackiert. Da sie leicht auswechselbar und um ihre Längsachse drehbar sind, lassen sie sich ziemlich problemlos den räumlichen Erfordernissen der verschiedenen Spektrometer anpassen.

e) Um Substanz vollständig auf das Fenster (e) oder (was problematischer ist) vom Fenster weg kondensieren zu können, darf keine Stelle der Küvette kälter sein als das Substanzfenster. Es wurde deshalb um die gesamte cold station (c) ein genau passendes, zylindrisches Teflonstück (l) angebracht ($\varnothing = 6$ cm), dessen Oberfläche eng mit Kanthalwiderstandsband (Breite 3 mm, Gesamtwiderstand 300Ω) bewickelt wurde. Diese Heizung kann unabhängig von der Temperatur des Fensters gesteuert werden. Die schlechte Wärmeleitung von Teflon verhindert dabei eine Wärmebeeinflussung des Coolers, lediglich die Abkühlzeit der Anlage auf die Minimaltemperatur verlängert sich infolge der gestiegenen thermischen Last um ca. 12 Minuten.

Der in der Abb.45 wiedergegebene Thermolyse- und Reinigungsteil ist so flexibel, daß mit ihm alle erwähnten schwingungsspektroskopischen Probleme sowie Untersuchungen von Substanz/Fremdstoff-Gemischen bearbeitet werden konnten u.a. auch Untersuchun-

gen deuterierter Substanzen. In diesen Fällen wurde durch Anschluß eines Gefäßes mit D_2O an NV1 die Gesamtapparatur ab H1 vor der Spektrenaufnahme, ohne sie nochmals öffnen zu müssen, deuteriert. Das belüftete Teilstück zwischen H2 und H3 kann mit D_2O , das über NV2 eingebracht wird, vor der Aufkondensation einer weiteren Probe, erneut deuteriert werden. Zur Untersuchung von Substanz-Fremdstoff-Gemischen lassen sich über NV1 und NV2 zusätzlich Substanzen einschleusen.

Im Falle der Untersuchungen von radiolytisch aus Hydrazin erzeugtem N_2H_2 wurde der Thermolyse- und Reinigungsteil der Abb. 45 durch die vollständige Mikrowellendarstellungsapparatur (Abb. 38) einschließlich Druckreduktions- und Differentialpumpsystem ersetzt. Als Drossel dienten verschieden große "fixe Löcher" (vgl. Abb. 39 und 40).

2. IR - Aufnahmetechnik (Musterbeispiel IR-Spektrum von N_2H_2 aus MTH)

Apparatives: Zur Aufnahme der Spektren im Infraroten diente ein Gitterspektrometer 325 der Fa. Perkin-Elmer, in die Küvetten waren KBr-Fenster eingesetzt. Der Thermolysekolben mit ca. 3 mmol des Alkalimetall-tosylhydrazids (eine Menge, mit der man mehrere Versuche ausführen kann) wird auf 10^{-3} Torr vorevakuiert und über H1 abgeschlossen. Man setzt nun den Kolben an die Gesamtapparatur (Abb. 45), evakuiert diese bei noch geschlossenem Hahn H1 langsam (wegen der Gefahr einer Implosion sowie Rißbildung der KBr-Fenster) bis $5 \cdot 10^{-4}$ Torr und heizt die Küvette mittels Heizbändern und Heizlüfter^{a)}, dann die übrige Apparatur auf $50^\circ C$. Nun überprüft man die Dichtigkeit der Apparatur.

Nach dem Öffnen des Hahns H1 erwärmt man das Salz vorsichtig und thermolysiert somit das Salz bei möglichst niedriger Temperatur (ca. 45°C) solange, bis der Benzolpeak ($m/e = 78$) im Massenspektrum max 0.01 % des Diiminpeaks ($m/e = 30$) beträgt (Benzol aus der Darstellung). Dies dauert im Falle von LiTH ca. 36-48 h. Anschließend erwärmt man das Salz 10 min auf 85°C (CsTH auf 70°C), läßt wieder abkühlen und kühlt nun die Kühlschlange^{b)} zu 1/3 ihrer Höhe auf -78°C . Der Druck in der Apparatur darf jetzt nur wenig über 10^{-6} Torr liegen. Die Küvettenheizung wird abgeschaltet, die Kühlschlange vollständig mit einem Brei aus gepulvertem CO_2 und Aceton gekühlt und das innere Küvettenfenster auf die gewünschte Temperatur gebracht (ca. 15 min Wartezeit). Nun schiebt man die im Cooler eingebaute "Glasdüse" (h der Abb.47) bis auf 2 mm vor das Fenster^{c)} und steigert die Thermolysetemperatur langsam (!) so, daß der nach dem Fenster gemessene Druck im Falle von LiTH $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr nicht übersteigt^{d)}. Unter diesen Bedingungen ist die kondensierte Menge N_2H_2 auf dem Fenster nach ca. 25 Minuten für eine IR-Aufnahme ausreichend^{e)}. Nun läßt man das Salz abkühlen, wartet die Druckverbesserung auf 10^{-6} Torr ab, schließt H1, H2 und H3 und trennt nach Belüften über H6 den Thermolyse- und Reinigungsteil ab, schließt H4 und trennt die Küvette vom Pumpteil. Nach dem Drehen des inneren Fensters genau parallel zu den beiden äußeren Fenstern setzt man die Küvette in das Spektrometer, justiert auf maximale Durchlässigkeit, verschließt den Probenraum des Spektrometers durch passende lichtdichte Abdeckungen, setzt die Gerätespülung wieder in Gang und registriert das Spektrum. Alle Operationen im Dunkeln!

Zur Kontrolle nimmt man anschließend ein Spektrum der leeren Küvette mit der gleichen Ordinatendehnung wie oben auf. Zur Reini-

gung der Küvette unterbricht man dabei am ziehenden HV die Kühlung und heizt, nachdem sich der Druck wieder gebessert hat, die Küvette innen und außen gleichzeitig, bis der Druck $5 \cdot 10^{-5}$ Torr erreicht hat^{f)}.

Für die Qualität eines Spektrums (Auflösung, Bandenschärfe, Untergrund) sind im wesentlichen nur die Kondensationsbedingungen (Substanzmenge, Kondensationsgeschwindigkeit und Fenstertemperatur während der Kondensation) ausschlaggebend, nicht jedoch die Meßtemperatur, sofern diese nicht höher liegt, als die Kondensationstemperatur der Substanz. Trotzdem wurden die Spektren im allgemeinen bei Temperaturen unter 18 K aufgenommen und zwar aus folgenden Gründen: Die Möglichkeit von Reaktionen, ausgelöst durch das IR-Strahlungskontinuum (die Wellenlängenselektierung erfolgt erst nach dem Durchleuchten der Probe) bzw. sichtbares Licht ist erheblich gemindert (vgl. Kap. 4.2). Auch wirkt eine stärkere Kühlung der möglichen Aufheizung der Küvette durch Strahlungsabsorption an der Fensterhalterung (d in Abb.47) entgegen. Schließlich arbeitet die Küvette bei Temperaturen unter 30 K als starke Cryopumpe, da ev. sich "einschleichende" Luft festgefroren wird. Das Isolationsvakuum bleibt demnach bei tiefen Temperaturen stets gleich gut und mögliche Reaktionen von N_2H_2 mit Sauerstoff (vgl. Kap. 4.3) werden unterbunden. Die Cryopumpwirkung macht man sich bereits mit Vorteil beim Drehen der Fenster in Meßstellung zu Nutze, indem man schon nach Kondensationsende (Hähne H3 und H4 geschlossen!) abkühlt, so daß dabei eingeschleuste Luftspuren nicht schaden.

Bemerkungen:

- a) Die KBr-Fenster können mit dem Fön bedenkenlos bis ca. 70°C geheizt werden. Sie lassen dann, besonders wenn sie neu eingesetzt sind, große Mengen Wasser fallen. Das innere Fenster,

das stets mitgeheizt werden muß, erwärmt man in der Glasküvette durch Einlegen einer 12V-10W-Glühbirne in den Kühlfinger.

- b) Die -78°C -Kühlschlange kann erfahrungsgemäß pro Kondensation nur einmal benutzt werden, auch wenn das Kältebad bis zum nächsten Versuch nicht auftaute.
- c) Diese Entfernung gilt nur für Temperaturen $>35\text{ K}$, bei denen der Stickstoff noch nicht festgefroren wird.
- d) NaTH: $8 \cdot 10^{-5}$ Torr; KTH: $2 \cdot 10^{-5}$ Torr für Kühlschlangen von 1,60m Länge. Druck- und Zeitangaben für andere Kondensationsbedingungen (z.B. ohne Kühlschlange) werden an Ort und Stelle angegeben.
- e) Das Aufkondensieren der passenden Substanzmenge ist von großer Wichtigkeit, da ohne Informationsverlust die Ordinate nur bis etwa $f = 2,5$ gedehnt bzw. bis $f = 0,95$ gestaucht werden kann. Alle apparativen Änderungen erfordern normalerweise ein Probenspektrum.
- f) Zwischen zwei Messungen hält man die Küvette am besten ständig bei 50°C am HV. Bei längerem Nichtgebrauch bringt man die Glasküvette bzw. den Küvettenkopf in einen 50°C warmen Trockenschrank.

3. UV-Aufnahmetechnik

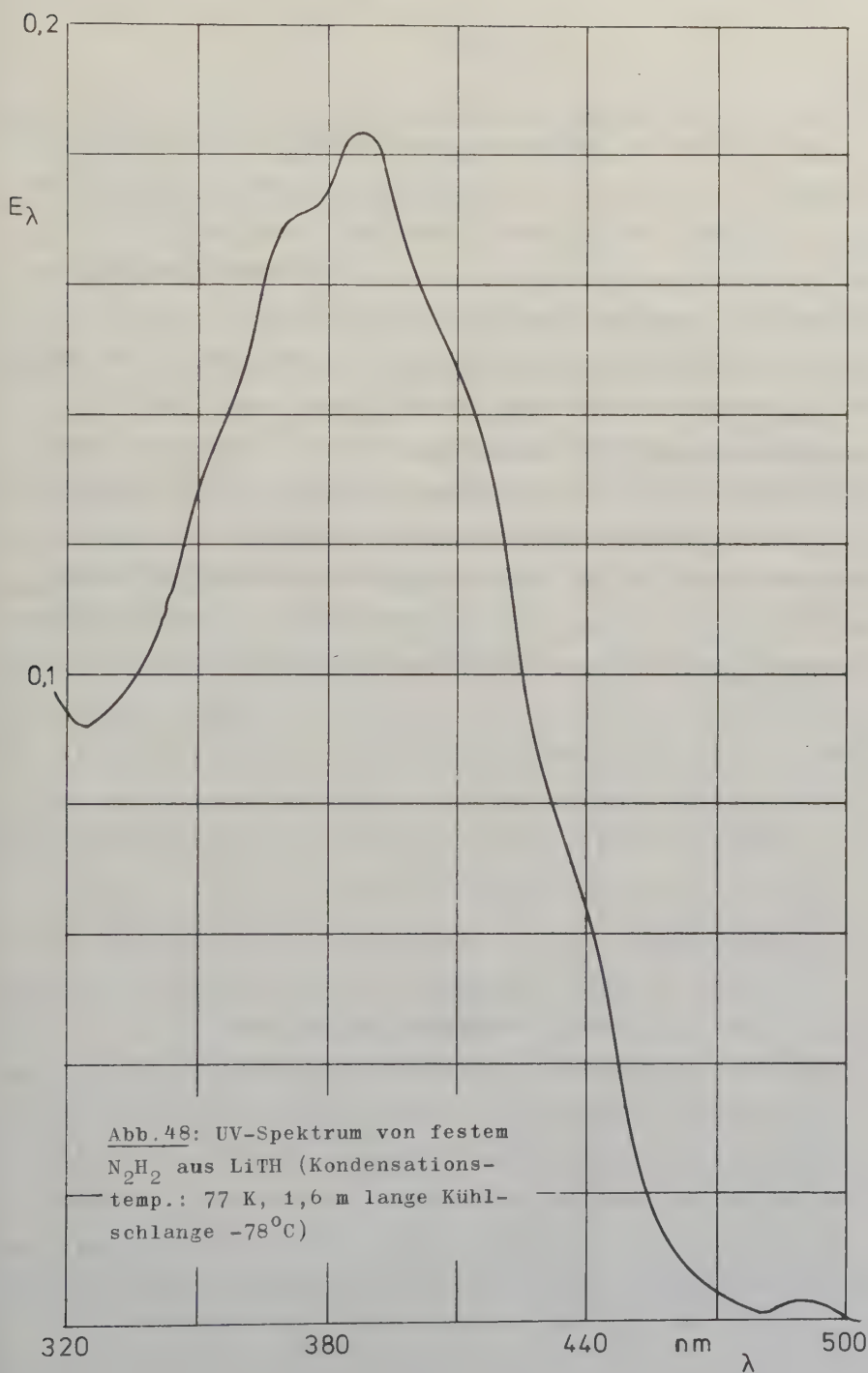
Apparatives: Zur Aufnahme der Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich diente ein Gerät Cary 17 (Fa. Varian), die Küvette des Cryocoolers mit Suprasilfenstern. Wegen der Abmessungen des Probenraums des UV-Spektrometers wurde der Kondensationsauslaß mit dem Hahn H4 entfernt. An seiner Stelle benutzte man den schon vorhandenen "shroud"-Hahn H7, der leider nur eine vakuumtechnisch ungünstig kleine 5 mm Bohrung hat. Da die Spektrengüte besonders im kurzwelligen Bereich stark von der Küvettenlage im Strahlengang abhängig war, wurde eine Spezial-Küvettenhalterung benutzt. Man trug Sorge, daß die drei Fenster der Küvette in jeder Meßstellung exakt die gleiche Lage zu einander einnahmen. Alle Messungen erfolgten gegen Luft im Vergleichsstrahl; vor der Kondensation wurde mit der leeren Küvette die Nulllinie linearisiert, vor allem der am kurzwelligen Ende (infolge der Suprasilfensterschichtdicke von zusammen 11 mm) einsetzende Anstieg.

Entscheidend für die Qualität der UV-Spektren war eine bestmögliche Transparenz der festen Probe, um das Streulicht möglichst gering zu halten. Die nötigen, völlig klaren glasartigen, amorphen Proben wurden dabei durch eine sehr langsame Kondensation bei niedrigem Druck erhalten. Darüber hinaus wurde versucht, Interferenzen zu vermeiden, deren Ursache in einer zur Fenstermitte hin konzentrisch wachsenden Substanzschichtdicke zu suchen ist (größerer Substanztransport in der Rohrmitte bei kleinen Drücken). Da zur vollständigen Unterdrückung der Interferenzen die dünnste Substanzstelle auf dem Fenster dicker als die längste zur Messung benutzten Wellenlänge (800 nm) zu sein hätte, was in der notwendigen

Transparenz nicht gelingt, wurde eine Schichtdicke gewählt, bei der - zumindest im kurzwelligen Bereich - die Interferenzen klein, verglichen mit der Bandenextinktion, waren. Die Darstellung der Absorptionsbanden der Substanz gelingt dann leicht auf graphischem Wege und eine ev. vorhandene Bandenstruktur ist bei der Vermessung mehrerer Proben gut erkennbar, da diese im Gegensatz zu den Interferenzmaxima frequenzstabil bleibt.

Unter Berücksichtigung des oben im Kapitel Besprochenen wurden die UV-Spektren z.B. aus der Thermolyse von Lithium-tosylhydrazid unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Fenstertemperatur 77 K; Kondensationszeit: 10 Minuten bei einem hinter dem Fenster gemessenen Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Torr (entsprechend einer Salzthermolysetemperatur von 92°C); Meßtemperatur 20 K. Infolge der Lichtempfindlichkeit von N_2H_2 (vgl. Kap. 4.2) sank trotz der niedrigen Meßtemperatur und der sehr geringen Intensität des zur Messung verwendeten monochromatischen Lichts die Extinktion im Verlaufe von 1 h um 2,3 % ab.

In der Abb.48 ist das unter den oben beschriebenen Bedingungen erhaltene UV-Spektrum wiedergegeben. Die wellenförmigen Interferenzen sind noch zu erkennen. Das daraus abgeleitete N_2H_2 -UV-Spektrum ist in Abb.7b im Kapitel 3.3 dargestellt. Ähnlich entstanden UV-Spektren von N_2H_2 aus CsTH (keine Kühlschlange; Kond.-temp. 15 K). Um die Absorption deutlich aus dem Anstieg am kurzwelligen Ende (Streulicht und N_2H_4 aus der "CsTH-Primärthermolyse") hervortreten zu lassen, wurde von diesem UV-Spektrum das Spektrum subtrahiert, das man erhielt, wenn im Spektrometer das extrem thermolabile N_2H_2 aus CsTH (vgl. 4.1.1) bei max. 70 K unter Bildung von H_2 und N_2 thermolysiert wurde. Das so erhaltene UV-Spektrum zeigt Abb.7a, S. 94.



Zur Aufnahme der UV-Spektren des aus N_2H_4 durch Mikrowellenentladung erzeugten Diimins benutzte man die für die entsprechenden IR-Aufnahmen bereits beschriebene Apparatur (siehe S. 256); für die Druckreduzierung wurden wie dort Glasdüsen verschiedenen Durchmessers verwendet (Abb.39). Kondensationen bei einer Fenstertemperatur von 77 K wurden bei kontinuierlichem Betrieb des Mikrowellengenerators durchgeführt, da der Cooler trotz des relativ hohen Gasdrucks (je nach Düsengröße bis $8 \cdot 10^{-4}$ Torr) die Temperatur von 77 K hielt. Sollte die Fenstertemperatur jedoch unterhalb 25 K bleiben, so mußte die Substanz in einer Folge von 8 bis 35 sehr kurzen, 0,6 bis 1,5 sec dauernden Entladungsstößen bei der tiefstmöglichen Temperatur des Küvettenfensters deponiert werden. Der Grund liegt in dem großen Kälteverbrauch beim Festfrieren von Stickstoff.

Experimentelles zu: 4.1 Zur Thermolyse von N_2H_2 -

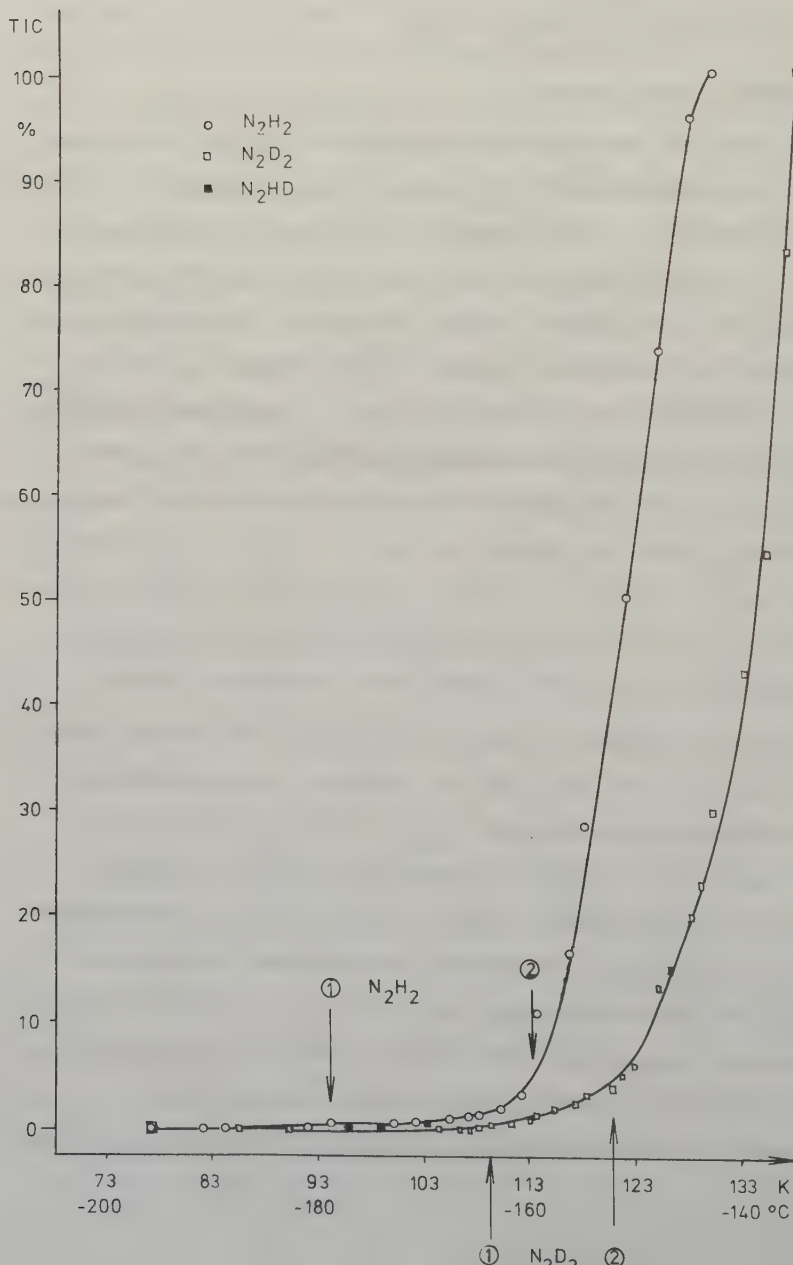
4.1.1 Zur Thermolyse von festem N_2H_2 -

a) Thermolysetemperatur

Für eine Untersuchung des Thermolyseverhaltens wurde der feste Stickstoffwasserstoff N_2H_2 entweder in der Apparatur mit gläsernem Kühlfinger (Abb.33) oder (besser) mit dem Cryocooler (Abb.45) in geringer Menge erzeugt und bei völliger Dunkelheit auf die betreffende gekühlte Fläche (77 K bzw. 15 K) kondensiert. Die Erwärmung der gekühlten Flächen erfolgte beim Cryocooler durch die eingebaute elektrische Heizung, bei der Kühlfingerapparatur durch ein mittels Trockeneispulver von 77 K verzögertes Auftauen nach dem Verdunsten des flüssigen Stickstoffs. Zur Temperaturmessung diente in beiden Fällen ein Thermoelement. Als besonders empfindliches Indiz eines thermolytischen Zerfalls von festem Diimin wurde der durch Disproportionierung entstehende, massenspektrometrisch leicht nachweisbare Stickstoff erfaßt.

Die Abb.49 (Seite 271) zeigt das Ergebnis derartiger Messungen am Beispiel der aus LiTH bzw. LiTH-d₂ thermolytisch gewonnenen Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 bzw. N_2D_2 . Der Gasanfall über den festen Verbindungen, ausgedrückt durch die relative Größe des Totalionenstroms (TIC) in Prozent des nach vollständigem Ablauf der Thermolysereaktionen auftretenden Ionenstroms (abzüglich des Ionenstroms aus dem Geräteuntergrund) wurde gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt, wie nach anfänglich parallelem Verlauf der Totalionenstrom immer rascher ansteigt, um nach Beendigung der Gasentwicklung infolge des Substanzverbrauchs

Abb.49: Zur Bestimmung der Thermolysetemperatur von festem N_2H_2 bzw. N_2D_2 (aus LiTH bzw. LiTH- d_2)



des Massenspektrometers wieder langsam abzunehmen. Als idealer Thermolyseeinsatzpunkt kann diejenige Temperatur genommen werden, bei der gerade ein Totalionenstromanstieg bemerkbar wird: Im vorliegenden Fall wurde der reale Thermolyseeinsatzpunkt bei der Temperatur, bei der der Ionenstrom auf maximal 0.5 % des Endwertes anstieg, festgesetzt (vgl. Tab.41 , Spalte ①). Visuell verfolgbar z.B. am Verblassen der gelben N_2H_2 -Farbe wird das Thermolysegeschehen erst bei einer Temperatur, die erfahrungsgemäß einem TIC von ca. 5% des Endwertes entspricht (Tab. 41, Spalte ②). Die größten Steigungen der Ionenstromkurven liegen bei noch höheren Temperaturen (Tab.41, Spalte ③).

Auffällig an den Thermolyseeinsatztemperaturen (Spalte ① der Tabelle 41) sind die sehr niedrigen Werte für N_2H_2 aus CsTH [Bedingungen: Salztemperatur maximal $70^{\circ}C$, ohne $-78^{\circ}C$ -Kühlschlange direkt kondensiert; Salztemperaturen über $73^{\circ}C$ führen zu einer verstärkten Gasentwicklung bei 93 K, eine $-78^{\circ}C$ -Schlange (1,60 m lang) unterbindet die H_2 -Entwicklung bei 30 K] bzw. aus der Hydrazin-Radiolyse nach seiner Kondensation bei 15 - 19 K.

Das Thermolyseverhalten der Produkte der Hydrazin-Radiolyse in Abhängigkeit von der Temperatur ist komplizierter als das von Diimin aus LiTH, NaTH und KTH: Nach einer bei 95 K beginnenden, geringen und bei Temperatursteigerung wieder etwas zurückgehenden N_2 -Entwicklung, setzt bei 115 K die Freisetzung der Stickstoff-Hauptmenge ein. Bei weiterer Temperaturerhöhung entsteht zwischen 120 und 135 K - während gleichzeitig der beigemengte Ammoniak verdampft - nur relativ wenig, ab 155 K bei gleichzeitiger Entwicklung von N_2H_2 und Ammoniak wieder mehr Stickstoff. Ab ca. 163 K ist die gelbe (N_2H_2 ?) Farbe endgültig verschwun-

den. Die N_2 -Entwicklung endet erst bei etwa 240 K (-33°C).

Tabelle 41: Thermolysetemperaturen von festem N_2H_2 aus verschiedenen Quellen (zu ①, ②, ③ vgl. Text)

N_2H_2 - Quelle	Kond.- temp.	Thermolysetemperatur		
		①	②	③
LiTH	77 K	94 ± 1 K	114 K	125 K
LiTH	15 K	94 ± 1 K	n.b.	n.b.
NaTH	77 K	94 ± 1 K	114 K	125 K
KTH	77 K	93 ± 1 K	114 K	125 K
KTH	15 K	93 ± 1 K	n.b.	n.b.
CsTH	15 K	30 ± 2 K ^{a)}		
LiTH-d ₂	77 K	109 ± 3 K ^{b)}	121 K ^{b)}	135 K
MWe-N ₂ H ₄	77 K	115 ± 2 K ^{c)}	d)	163 K ^{e)}
MWE-N ₂ H ₄	19 K	32 ± 1 K ^{a)}	d)	163 K ^{e)}

Bemerkungen:

- Beginn der Wasserstoffentwicklung; ab 77 K Thermolyseverhalten wie "LiTH, NaTH, KTH, MWE 77 K".
- Verminderte Genauigkeit, da vor der N_2D_2 -Thermolyse die Thermolyse von N_2HD erfolgt. Diese Verbindung entsteht in geringer Menge durch H/D-Rücktausch aus dem KBr-Fenster bevor die Thermolysereaktionen beginnen (vgl. Kap. 3.4). Möglicherweise liegt demgemäß der Thermolyseeinsatz von N_2D_2 bei noch etwas höherer Temperatur.
- Wegen des komplizierten Thermolyseverhaltens ist hier der Einsatzpunkt der Entwicklung der N_2 -Hauptmenge angegeben (vgl. Text).
- Da Stickstoff nicht kontinuierlich abgegeben wird, nicht bestimmbar.
- Ende der Gelbfärbung, da das Ende der N_2 -Entwicklung aus der N_2H_2 -Thermolyse von einer Sekundärstickstoffentwicklung überlagert wird.

Demnach ist das " $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ "-Gemisch aus der mikrowellenenergetischen Hydrazinzerersetzung (wenn es bei 77 K kondensiert wird) in seiner Hauptmenge thermostabiler als reines Diimin (vgl. hierzu auch Kap. 4.5).

Das 19 K-Kondensat (Bedingungen vgl. Kap. 4.5.2) der Hydrazinradiolyse-Produkte verhält sich mit Ausnahme der bei 32 K beginnenden und spätestens bei 75 K endenden Wasserstoff- und Stickstoffentwicklung ab 77 K wie das 77 K-Kondensat.

b) Produkte der Thermolyse von festem N_2H_2

Eine qualitative Bestimmung der bei der Thermolyse von festem Diimin entstehenden Produkte erfolgte massenspektrometrisch und analytisch-chemisch. Gefunden wurden: Wasserstoff, Ammoniak, Stickstoff, Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure für das aus LiTH, NaTH, KTH und RbTH durch Thermolyse dargestellte bzw. durch Hydrazinradiolyse gewonnene N_2H_2 (in diesem Fall ist wegen der hohen NH_3 -Beimengung dessen Entstehung bei der Thermolyse nicht nachweisbar). Im Falle des aus der Thermolyse von CsTH (unter folgenden Bedingungen: Salztemperatur maximal 70°C , ohne eine auf -78°C gekühlte Schlange direkt auf ein Fenster von 15 K kondensiert) erhaltenen N_2H_2 entstehen dagegen als Thermolyseprodukte nur Wasserstoff, Ammoniak und Stickstoff.

Die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der N_2H_2 -Thermolysate wurde folgendermaßen durchgeführt: In der Darstellungsapparatur mit Glaskühlfinger (Abb.33) oder mit dem Cryocooler (Abb.45) kondensierte man im Dunkeln unter den im Musteransatz beschriebenen Bedingungen ca. $500\text{ }\mu\text{mol}$ N_2H_2 bei 77 K auf.

Bei dem durch die Thermolyse von CsTH gewonnenen N_2H_2 kondensierte man durch Thermolyse bei maximal $70^\circ C$ das freigesetzte Diimin ohne Kühlschlange direkt auf die auf 15 K gekühlte Platte. Nach der Thermolyse (bis zu Raumtemperatur) wurde die Gesamtmolmenge der bei 77 K nicht kondensierbaren Gase (N_2 und H_2) gasvolumetrisch mittels einer Toeplerpumpe, die Teilmolmen- gen Stickstoff und Wasserstoff durch eine Bestimmung des Was- serstoffgehalts des in spezielle Gasmäuse getoeplerten Gases mit einer Orsat-Apparatur (Fa. R. Müller KG, Essen¹¹⁴) ermit- telt. Die bei 77 K nicht flüchtigen Thermolyseprodukte (NH_3 , N_2H_4 , HN_3) kondensierte man dann bei Raumtemperatur und 10^{-4} Torr in einen Kolben mit 20 ml Wasser (gekühlt auf 77 K), setzte diesen noch kalt an eine Wasserdampfdestillationsappa- ratur, tropfte rasch 10 ml 2 n H_2SO_4 zu und trieb die Stickstoff- wasserstoffsäure innerhalb 15 min. mit Dampf in eine Vorlage (Kühlung mit Eis) mit 0,1 n NaOH über. Darin wurde HN_3 quanti- tativ in Anlehnung an ein Literaturverfahren¹³²) nach Neutrali- sation, Einfrieren und Evakuieren der Vorlage durch Oxidation von N_3^- mit 500 mg Cer(IV)sulfat zu N_2 und Messung der Stickstoff- menge durch Toeplern ($2/3$ der gefundenen Stickstoffmenge ent- spricht der Menge an HN_3) bestimmt. Der Rückstand der Wasser- dampfdestillation (er enthält Ammoniak und Hydrazin in Form nicht flüchtiger Sulfate) wurde nach Einengen auf 25 ml zur Hy- drazinbestimmung mit 20 ml konz. HCl, einer Spatelspitze KBr sowie einigen Tropfen Methylorangelösung versetzt. Nun titrier- te man in Anlehnung an ein Literaturverfahren¹³³) bei $75^\circ C$ sehr langsam mit 0,1 n $KBrO_3$ -Lösung, wobei N_2H_4 zu N_2 oxidiert wird, bis zur eben erfolgten Entfärbung. Im Titrationsrückstand be-

stimmte man NH_3 in der bekannten Weise nach "Kjeldahl". Die von H.W. Häring¹³⁴⁾ begründete quantitative Trennung von HN_3 , N_2H_4 und NH_3 lieferte bei Testmischungen ähnlicher Konzentrationsverhältnisse ausgezeichnete Übereinstimmungen mit den Sollwerten.

In der folgenden Tabelle 42 sind die durch quantitative chemische Analyse (s.oben) bestimmten Mengen der Thermolyseprodukte von festem N_2H_2 aus verschiedenen Quellen aufgeführt.

Tab.42: Thermolyseproduktmengen von festem N_2H_2
(analytisch bestimmte Mittelwerte)

N_2H_2 -Thermolyseprodukte											
N_2H_2 - Quelle	Kond.- Temp.	N_2		H_2		N_2H_4		NH_3		HN_3	
		μmol	mol%	μmol	mol%	μmol	mol%	μmol	mol%	μmol	mol%
LiTH	77 K	261	49,0	3,9	0,7	246	46,0	15,3	2,9	7,6	1,4
NaTH	77 K	322	48,3	5,0	0,7	312	46,8	19,0	2,8	9,0	1,3
KTH	77 K	225	48,7	3,4	0,7	214	46,4	13,3	2,9	6,0	1,3
CsTH ^{a)}	15 K	206	51,0	7	1,7	170	42,1	18,0	4,5	3	0,7
CsTH ^{b)}	15 K	212 ^{b)}	56,7	18	4,8	88	23,5	53	14,2	3	0,8
CsTH	15 K	c)		c)		0,0 ^{d)}	0,0	c)		0,0 ^{d)}	0,0

Bem.: a) Die Werte dieser Zeile zeigen, wie durch falsche Wahl der Thermolysebedingungen (Thermolysetemperatur 85°C und $p_{\text{N}_2\text{H}_2} > 10^{-5}$ Torr) infolge der Isomerisierung von N_2H_2 ähnliche Ergebnisse wie bei LiTH, NaTH und KTH erhalten werden.

b) ber. aus dem gef. Wert (334 μmol) unter Korrektur auf richtige N/H-Bilanz

c) vgl. Text

d) massenspektrometrisch erhalten

Eine exakte quantitative Bestimmung der Thermolyseprodukte von festem N_2H_2 aus CsTH ist prinzipiell nicht möglich: Da das Thermolysegas wegen der leicht erfolgenden Isomerisierung von N_2H_2 aus CsTH (vgl. Kap. 3.1.2.b) ohne eine zwischengeschaltete Kühleisenschlange direkt auf die gekühlte Fläche kondensiert werden muß, gelangen zusammen mit N_2H_2 auch Produkte der bereits im Salz stattfindenden N_2H_2 -Thermolyse auf die Kühlfläche. Ihr Anteil verfälscht die Thermolyseproduktmengen von festem N_2H_2 . Aufgrund der aus den Massenspektren abschätzbaren Zusammensetzung des Thermolysegases aus CsTH (vgl. Exp. T.2)c) Seite 182) sollte der Fehler für NH_3 , N_2H_4 und HN_3 klein bleiben; ob dies auch für H_2 und N_2 gilt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Wählte man nun eine Kühlflächentemperatur, bei der Stickstoff (ebenso wie Wasserstoff) nicht mehr zurückgehalten wird (40 K), so thermolysiert N_2H_2 bereits, wobei Stickstoff und Wasserstoff verlorengehen. Somit wäre die einzige Möglichkeit, N_2H_2 bei Temperaturen unter 20 K abzuschrecken und gleichzeitig den aus der "Salz"-Thermolyse stammenden Wasserstoff zu sammeln und gemeinsam mit den Thermolyseprodukten des festen N_2H_2 zu bestimmen. Man erhielte dann zwar eine durch die Thermolyse im Salz verfälschte Tieftemperaturthermolyse des festen N_2H_2 , jedoch mußte bei einem stark geänderten Thermolyseverhalten des festen, aus CsTH gewonnenen N_2H_2 dieses noch erkennbar bleiben. Diese Versuche erfordern aber wasserstoffdichte Vorpumpen mit Gassammelvorrichtungen, da Versuche mit Toeplerpumpen möglicherweise wegen des zu schlechten Vakuums und besonders wegen ihrer unzureichenden Saugleistung scheiterten.

Aber auch Versuche, das N_2H_2 zusammen mit den Primärthermolyseprodukten bei 15 K zu kondensieren und dabei aus den oben angeführ-

ten Gründen auf einen Teil des Wasserstoffs zu "verzichten", erwiesen sich als problematisch: Die Kondensation einer für die analytische Bestimmung der Thermolyseprodukte noch ausreichenden Menge (ca. 200 μmol) erfordert Kondensationszeiten von mindestens 20 Stunden, da N_2H_2 aus CsTH vgl. mit N_2H_2 aus LiTH, NaTH oder KTH eine stärker ausgeprägte Druckempfindlichkeit bezüglich Thermolyse zeigt, aber auch bei N_2H_2 -Partialdrücken $>10^{-5}$ Torr die Isomerisierung nicht ausgeschlossen werden konnte (Beobachtungen im Zusammenhang mit den Messungen der Auftrittspotentiale). Damit die erwünschte Fehlergrenze bei der Analytik von $\pm 2\%$ eingehalten werden kann, darf - wie eine Berechnung ergab - die Leckrate der Gesamtapparatur $2 \cdot 10^{-6}$ Torr $\cdot\text{l}\cdot\text{sec}^{-1}$ nicht übersteigen, ein Wert, der mit der experimentell notwendigen Apparatur nur schwierig zu erreichen sein dürfte. Infolgedessen zeigte die Stoffbilanz zuviel Stickstoff. Weiterhin ergaben sich insofern Schwierigkeiten, als die im Cryocooler zur Verfügung stehende Kühlflächengröße die Abscheidung genügend großer Substanzmengen unter Wahrung der in dem Falle erforderlichen extremen Kühlung problematisch macht. Immerhin konnte unter Berücksichtigung der oben diskutierten Fehlermöglichkeiten auch analytisch gezeigt werden, daß festes N_2H_2 aus CsTH nicht das übliche Thermolyseverhalten zeigt (vgl. Tab.42). Aufgrund der oben erwähnten Hindernisse, wählte man einen anderen Weg: Es wurden zunächst nur sehr kleine Mengen (20 μmol) N_2H_2 aus CsTH unter optimalen Druck- und Temperaturbedingungen kondensiert und die Thermolyseprodukte massenspektrometrisch untersucht. Dabei wurden weder Hydrazin noch Stickstoffwasserstoffsäure gefunden (vgl. Tab.42).

Aus den Werten der Tabelle 42 errechnen sich mit Hilfe des in Exp. 4.1.2 erläuterten Rechenschemas die folgenden prozentualen Anteile der einzelnen Thermolyseteilreaktionen am Gesamtthermolyseablauf von festem N_2H_2 (vgl. Tabelle 43).

Tabelle 43 : Anteile der einzelnen Thermolyseteilreaktionen am Gesamtthermolysegeschehen von festem N_2H_2 bei tiefen Temperaturen

N_2H_2 - Quelle	prozentualer Anteil von			
	Disproportionierung	Dimerisierung	Zerfall	Spaltung
LiTH	93,4	2,9	1,5	2,2
NaTH	94,3	2,7	0,8	2,3
KTH	94,2	2,6	0,8	2,4
(CsTH)	(64)	(2)	(7)	(27)
CsTH	0,0	0,0	~ 10	~ 90

Diimin aus LiTH, NaTH und KTH verhält sich praktisch gleich. Die Tendenz des geänderten Thermolyseverhaltens von N_2H_2 aus CsTH deutet sich am Ergebnis der chemisch-analytischen Bestimmung (Klammerwerte in der vorletzten Zeile der Tab. 43) schon an, während die massenspektrometrische Untersuchung ergibt, daß N_2H_2 aus CsTH idealerweise nicht unter Disproportionierung und Dimerisierung thermolysiert.

4.1.2 Zur Thermolyse von gasförmigem N_2H_2

a) Produkte der Thermolyse von gasförmigem N_2H_2

Die Alkalimetall-tosylhydrazide MTH ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) wurden in evakuierten Bombenrohren bei einer Temperatur von $120^\circ C$ maximal 36 h thermolysiert. Art und Menge der Thermolyseprodukte bestimmte man nach der in Kap. 4.1.1 beschriebenen Methode.

In der Tabelle 44 sind Thermolyseprodukte und ihre Mengenverteilung für die verschiedenen Salze angegeben.

Tabelle 44: Produktmengen der bei der Thermolyse von gasförmigem Diimin bei $120^\circ C$ entstehenden Produkte (Mittelwerte aus mehreren chemisch-analytischen Bestimmungen)

N_2H_2 - Quelle	N_2H_2 -Thermolyseprodukte									
	N_2		H_2		N_2H_4		NH_3		HN_3	
	μmol	mol%	μmol	mol%	μmol	mol%	μmol	mol%	μmol	mol%
LiTH	717	49,0	62,7	4,3	519	46,0	140	9,4	4,4	0,3
NaTH	863	50,8	19,5	1,1	732	43,0	80,5	4,7	6,6	0,4
KTH	343	49,0	19,8	2,8	279	39,8	51,5	7,4	7,0	1,0
RbTH	940	58,1	69,0	4,3	321	19,8	278	17,2	11,0	0,7
CsTH	705	64,1	76,0	6,9	5,0	0,5	310	28,2	5,0	0,5

Das aus der Mengenverteilung aller Produkte errechnete Verhältnis $N : H$ liegt erwartungsgemäß bei $1,0 : 1,0$ ($\pm 0,02$) und bestätigt damit innerhalb der Fehlergrenzen die Korrektheit der analytischen Einzelbestimmungen.

Während bei dem aus LiTH, NaTH und KTH entwickelten N_2H_2 die prozentualen Anteile der Thermolyseprodukte keine ausgeprägte Abhängigkeit vom Alkalimetall M aufweisen, thermolysiert das aus Cäsium-

tosylhydrazid freigesetzte N_2H_2 anders: Der Hydrazinanteil nimmt drastisch ab, während der Ammoniakgehalt stark zunimmt. Ferner erhöht sich der Wasserstoffanteil in den Thermolyseprodukten.

Das andersartige Thermolyseverhalten des aus CsTH gewonnenen N_2H_2 zeigt sich deutlicher, wenn man nicht die prozentuale Verteilung der Thermolyseprodukte angibt, sondern berechnet, in welchen Verhältnissen die vier möglichen Thermolysereaktionen Disproportionierung, Dimerisierung, Zerfall und Spaltung beim Thermolysegeschehen zum Zuge kommen.

Tabelle 45: Anteile der einzelnen Thermolysereaktionen am Gesamtthermolysegeschehen von gasförmigem N_2H_2 bei 120°C (Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen; die N_2H_2 -Thermolyse läuft in Anwesenheit des jeweiligen Alkalimetall-tosylhydrazids ab)

N_2H_2 - Quelle	prozentualer Anteil von			
	Disproportionierung	Dimerisierung	Zerfall	Spaltung
LiTH	79,1	0,7	4,8	15,5
NaTH	91,5	0,8	1,2	6,5
KTH	85,0	2,1	3,0	9,9
RbTH	56,7	1,9	6,1	35,3
CsTH	1,8	1,8	13,7	82,7

Die in der Tabelle 45 angegebenen Werte wurden folgendermaßen errechnet: Die Molmenge Wasserstoff repräsentiert den Diimin-Zerfall ($\text{N}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$); die Molmengen Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure dokumentieren die Disproportionierung bzw. die Dimerisierung, wobei jeweils die doppelte Menge Diimin deren Molmengen verursacht ($2 \text{ N}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$ bzw. $2 \text{ N}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{HN}_3$); die um

die HN_3 -Molmenge verminderte Ammoniakmolmenge stammt aus der Spaltung der 1,5-fachen Molmenge Diimin ($1,5 \text{ N}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3$).

Aus der Tabelle 42 entnimmt man, daß die im Falle von N_2H_2 aus LiTH, NaTH, KTH und RbTH hauptsächlich ablaufende Diimin-Disproportionierung zu einer Nebenreaktion bei dem aus CsTH entwickelten N_2H_2 wird.

b) Temperaturabhängigkeit des Anteils der einzelnen Thermolyse-
teilreaktionen bei der Thermolyse von gasförmigem N_2H_2

Es wurde auf analytischem Weg die Zusammensetzung des Thermolysats von Diimin, dargestellt aus verschiedenen Tosylhydraziden bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Zur Kontrolle wurden zusätzlich zum genau untersuchten Verhalten von N_2H_2 aus Kalium-tosylhydrazid stichprobenartig die Verhältnisse bei LiTH und NaTH studiert. Dabei wurde übereinstimmendes Verhalten festgestellt.

Tabelle 46: Abhängigkeit des Anteils der Diimin-Thermolyse-
teilreaktionen von der Thermolysetemperatur des Ka-
lium-tosylhydrazids (Mittelwert analytischer Bestim-
mungen; alle Werte in Anwesenheit von KTH)

Thermolyse- temp. (°C)	Dispro- portng.	Dimeri- sierung	Zerfall	Spaltung
80	89,2	2,2	1,5	7,1
120	85,0	2,1	3,0	9,9
140	84,6	2,3	5,8	7,3
160	76,0	2,7	14,1	7,3
180	63,4	2,9	23,8	9,9
200	49,2	8,5	31,2	11,0
(-160	94,2	2,6	0,8	2,4)

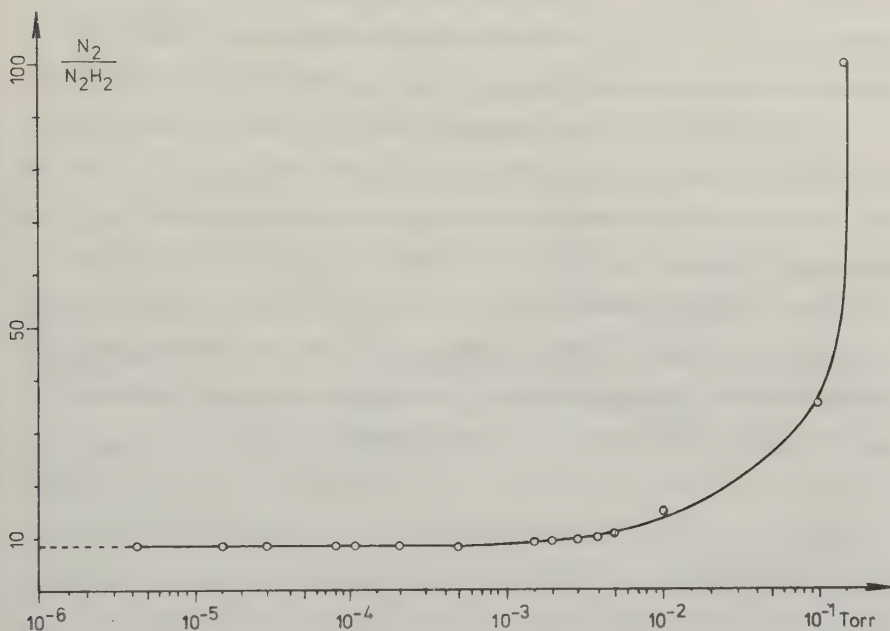
Man erkennt, daß mit steigender Thermolysetemperatur der Diimin-Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff stetig an Bedeutung gewinnt, während die Diimin-Spaltung in NH_3 und N_2 sowie die Dimerisierungsreaktion zu HN_3 und NH_3 erst bei relativ hoher Temperatur eindeutig zunehmen. Nur der Anteil der Diimin-Disproportionierung nimmt laufend ab, um bei 200°C nur mehr zu ca. 50% am Reaktionsgeschehen beteiligt zu sein.

c) Thermolyse von N_2H_2 -Gas bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck

Zur Bestimmung des Druckes, unter dem gasförmiges N_2H_2 gerade noch einigermaßen metastabil ist, wurde in der Darstellungsapparatur (Abb.45; der Kivettenteil war durch den gläsernen, ungekühlten Kühlfingerteil, Abb.33, ersetzt) der Thermolysegas-totaldruck schrittweise erhöht. Durch massenspektrometrische Beobachtung des Verhältnisses $\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_2$ ließ sich jeweils der Grad der Zersetzung von N_2H_2 in Stickstoff und Hydrazin festlegen. Die Druckerhöhung erfolgte zunächst durch eine Steigerung der Thermolysetemperatur des Lithium-tosylhydrazids (bis max. 97°C) bei konstanter Pumpleistung, dann durch Verminderung der Saugleistung der HV-Pumpen bei konstanter Thermolysetemperatur (der Meßdruck im Massenspektrometer wurde unabhängig von den äußeren Bedingungen stets $<10^{-5}$ Torr gehalten).

Die in der Abb.50 wiedergegebenen, am Thermolysegas von LiTH gewonnenen Meßergebnisse zeigen, daß sich das Verhältnis von Stickstoff zu N_2H_2 bis zu einem Thermolysegas-totaldruck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr nicht merklich ändert, um dann bei weiterer Druckerhöhung rasch anzusteigen: So liegt der Stickstoffanteil bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr 30%,

Abb. 50: Zur Druckabhängigkeit der N_2H_2 -Gas-Zersetzung bei Raumtemperatur



bei 10^{-2} Torr 100%, bei 10^{-1} Torr 400% und bei $1,5 \cdot 10^{-1}$ Torr bereits 1200% über dem durch die apparativen Gegebenheiten bestimmten Grundwert. Daraus folgt direkt, daß man in der N_2H_2 -Darstellungsapparatur das Thermolysegas nur bis zum einem Totaldruck von maximal $5 \cdot 10^{-4}$ Torr entwickeln darf, wenn man thermolyseproduktfreies N_2H_2 isolieren will (vgl. Seite 50 und 174).

Es wurde absichtlich die Abhängigkeit vom Thermolysegestotaldruck abgegeben, da nur dieser meßtechnisch zugänglich ist (wegen des unbekannten Reduktionsfaktors der Druckmeßgeräte für N_2H_2 -Gas gegen das Eichgas Stickstoff, erhält man nur ungefähre Werte für den Gesamtdruck); darüberhinaus dient nur der Total-

druck bei N_2H_2 -Darstellungen als Leitgröße für die Thermolysegeschwindigkeit. Aus analytischen Untersuchungen zur Thermolysegaszusammensetzung unter den auch hier gewählten Bedingungen (vgl. Tab. S.52 u. 185) ist aber bekannt, daß sich aus dem Thermolysegas von LiTH 61%, von NaTH 72% und von KTH 87% N_2H_2 isolieren lassen. Zusammen mit den physikalisch bedingten Toleranzen der Druckmessungen (Penning von $5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-3} Torr: $\pm 25\%$; Pirani bei 10^{-3} Torr: $\pm 10\%$, bei 10^{-1} Torr: $\pm 5\%$) ergibt sich, daß gasförmiges N_2H_2 bei einem Totaldruck von $3 \cdot 10^{-4}$ Torr mit Sicherheit noch metastabil ist, der Beginn einer Zersetzung liegt zwischen $8 \cdot 10^{-4}$ und $10 \cdot 10^{-4} = 10^{-3}$ Torr N_2H_2 -Partialdruck.

Experimentelles zu: 4.2 Zur Photolyse von N_2H_2

4.2.1 Zur Photolyse von gasförmigem N_2H_2

Zum Studium der Photolyse von gasförmigem N_2H_2 ersetzte man in der Apparatur der Abb. 45 den Küvettenteil durch eine 3,20 m lange Quarzschlange (Innendurchmesser 20 mm), die sich in einem großen UV-Bestrahlungsgerät (Rayonet Reactor, Fa. Southern New England Ultraviolett Company) befand. Für den massenspektrometrischen Nachweis der Photolyseprodukte war diese Apparatur über eine großlumige Kopplung [Innendurchmesser der Anordnung bis unmittelbar vor die Ionenquelle 20 mm; Einlaßkonstruktion ähnlich der in Abb. 39 gezeigten (jedoch ohne das "Loch"); vgl. auch Bemerkung a) auf Seite 176] in Form eines posaunenzugartigen Rohres mit dem Massenspektrometer CH7 verbunden. Das Vakuum während der Messungen wurde nur durch die Pumpen des Massenspektrometers aufrechterhalten und infolgedessen alle Photolyseprodukte über die Ionenquelle gezogen (keine Massendiskriminierung). Wegen der relativ langen Flugstrecke wurden mit dieser Apparatur natürlich nur langlebige Photolyseprodukte erfaßt. Bei einer Thermolysetemperatur von $65^{\circ}C$ wurde aus LiTH N_2H_2 freigesetzt; der Substanzpartialdruck war dabei stets kleiner 10^{-5} Torr, um Reaktionen höherer Ordnung mit Sicherheit auszuschließen. Nach dem Einschalten der UV-Lampen stieg der Totaldruck des Thermolysegases bei konstanter Pumpensaugleistung etwas an (was auf erhöhten Gasanfall deutet) und ging nach dem Abschalten der UV-Lampen wieder auf den ursprünglichen Wert zurück. Die massenspektrometrische Untersuchung des Gases ergab, daß bei Beleuchtung nur die auf H_2 und N_2 ($m/e = 2$ bzw. 28) zurückgehenden Massenlinien anstiegen, während gleichzeitig der N_2H_2 -peak ($m/e = 30$) ab-

nahm. Ohne Licht stellten sich wieder die anfänglichen Verhältnisse ein. Die Ergebnisse sind im einzelnen in der Tabelle 44 wiedergegeben.

Tab.47: Zur Photolyse von gasförmigem Diimin

Typ ^{a)}	Zahl	Leistung (Watt)	Höhenverhältnisse der Peaks ^{b)} bei $m/e = 28$ und $m/e = 30^c)$		
			ohne Bestrahlg.	mit Bestrahlg.	hieraus: Zuwachs der Höhenverhältnisse
I	1	12	6.50	6.91	6%
I	4	50	6.50	7.11	9%
I	8	100	6.50	7.13	10%
II	1	10	6.62	6.76	2%
II	4	42	6.62	6.98	5%
II	8	85	6.62	7.10	7%

a) Typ I ("Blacklight"): Emissionsmaximum: 350 nm
Typ II ("Sunlight"): Emissionsmaximum: 300 nm

b) Mittelwerte

c) Wegen des beachtlichen Intensitätsunterschiedes der von H_2 und N_2H_2 verursachten Massenpeaks ist ein quantitativer Höhenvergleich der Linien bei $m/e = 2$ und 30 wenig sinnvoll.

Der Tabelle 47 entnimmt man, daß mit steigender Intensität der Bestrahlung das Ausmaß der photolytischen N_2H_2 -Zersetzung erwartungsgemäß zunimmt, wobei Licht, dessen Intensitätsmaximum seiner spektralen Verteilung ziemlich genau dem Absorptionsmaximum von N_2H_2 entspricht (vgl. 3.3), besonders wirksam ist und zu ca. 10%-iger Zersetzung des N_2H_2 -Gases führt. In Anbetracht der sehr kurzen Belichtung des strömenden Gases erscheint dieser Umsatz recht hoch. Er dokumentiert die große Lichtempfindlichkeit von N_2H_2 selbst bei niedrigstem Druck, also unter Bedingungen 1. Reaktionsordnung.

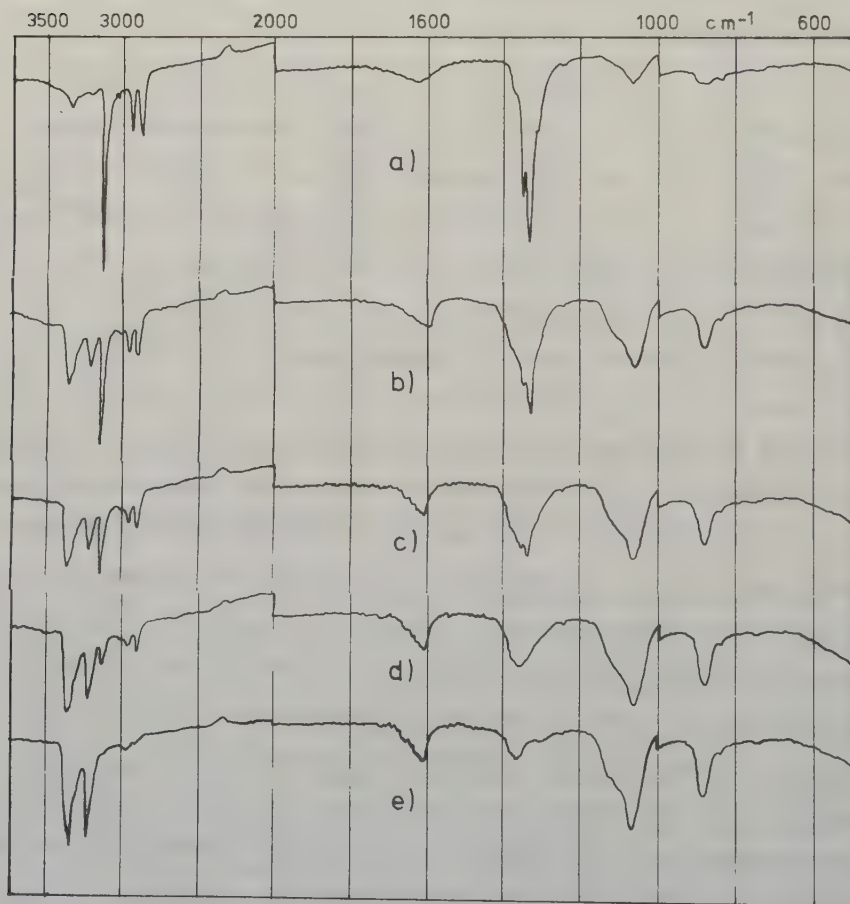
4.2.2 Zur Photolyse von festem N_2H_2

In der Apparatur der Abb.45 wurde N_2H_2 auf eine gekühlte KBr-Platte (Plattentemperatur 77 K und 20 K) kondensiert und anschließend Licht unterschiedlicher Wellenlänge ausgesetzt. Hierbei eintretende Reaktionen wurden IR- bzw. UV-spektroskopisch verfolgt; die Photolyseprodukte untersuchte man chemisch und massenspektrometrisch.

Festes, reines N_2H_2 bei 77 K erweist sich als ungewöhnlich lichtempfindlich: Wie im Zusammenhang mit IR-Messungen gefunden wurde, führen die als Raumdeckenbeleuchtung vorhandenen Leuchtstoffröhren, ja sogar Glühlampen zu photolytisch bedingten Veränderungen an N_2H_2 . Ohne Wirkung bleiben nur (kurzzeitig) rotes und infrarotes Licht, letzteres selbst bei stundenlanger Einwirkung (einwandfreie Kühlung auf 77 K vorausgesetzt). Die Abb.51b zeigt die Wirkung einer 1-minütigen Beleuchtung von N_2H_2 (aus LiTH) mit Licht der Wellenlänge 350 nm: Ein beträchtlicher Teil des ursprünglich vorhandenen N_2H_2 (Abb.51a) ist bereits zerstört. Die Photolyse von N_2H_2 erfolgt bis zu dem in Abb.51d gezeigten Grad zunächst sehr rasch (innerhalb von 5 min) unter Verblassen der gelben Färbung zu einem farblosen Photolysat; dieses verändert sich unter Stickstoff- und Wasserstoffentwicklung im Laufe von 60 min langsam weiter zu dem in Abb.51e wiedergegebenen Endphotolysat, dessen IR-Spektrum keine Absorptionen um 3100 cm^{-1} (ν_{NH}) mehr aufweist und starke Ähnlichkeit mit einem N_2H_4 -IR-Spektrum besitzt. Interessanterweise ist dieses Photolysat noch thermolabil: So entwickelte eine Probe N_2H_2 bei 77 K während der Photolyse bis zu diesem Stadium 190 μmol Gas ($N_2 + H_2$), nach dessen Thermolyse bei

Raumtemperatur wurden bei 77 K weitere 257 μmol Gas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)
getoeplert.

Abb. 51: Zur Photolyse von festem N_2H_2 bei 77 K



Bei einer Temperatur von 20 K verläuft die Photolyse von festem, reinen N_2H_2 merklich langsamer, Eine schwache Glühlampenraumbeleuchtung hat während 30 min keinen IR-spektroskopisch bemerkbaren Einfluß mehr, jedoch photolysieren bei Beleuchtung mit monochromatischem, ziemlich schwachen Licht des UV-Spektrometers bei 350 nm noch mindestens 2,5% N_2H_2 pro Stunde.

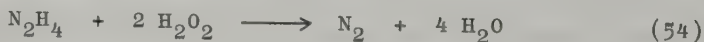
Im Gegensatz zu reinem N_2H_2 sind die durch Hydrazinradiolyse erhältlichen und bei 77 K kondensierten $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Gemische photolytisch wesentlich stabiler. Nach IR-Untersuchung hat die übliche Leuchtstoffröhrenraumbeleuchtung keinen Einfluß mehr. Zur völligen Photolyse bei 20 K benötigt man mehr als 48 Stunden bei einer Lichtleistung von 100 Watt mit einem Kontinuum von 250 - 400 nm.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß reines, festes N_2H_2 bei 77 K außerordentlich rasch photolysiert und auch bei 20 K nicht lichtstabil ist. Lediglich rotes und infrarotes Licht bleiben ohne Wirkung. Im Zuge der Photolyse verschwindet unter Bildung von N_2 und H_2 die gelbe charakteristische Diiminfarbe. Das farblose Photolysat muß mindestens eine weitere thermolabile Substanz enthalten; denn es zerfällt bei Raumtemperatur in N_2 und H_2 . Ein anderes Produkt des Gesamtphotolysevorgangs ist Hydrazin. Die Zusammensetzung des Photolyseproduktgemisches ist noch unbekannt; eine massenspektrometrische Aufarbeitung ergab - außer dem Beweis, daß trans-Tetrazen N_4H_4 nicht entsteht - mit Sicherheit bislang nur die üblichen N_2H_2 -Thermolyseprodukte.

Experimentelles zu: 4.3 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Sauerstoff- und anderen Doppelbindungssystemen

4.3.1 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Sauerstoff

Nach Tausch des Kuvettenteils der Apparatur der Abb.45 gegen den gläsernen Kühlfingerteil aus der Apparatur der Abb.33 wurden bei völliger Dunkelheit ca. 15 μ mol N_2H_2 (aus LiTH) an den auf 77 K gekühlten Glasfinger kondensiert. Anschließend füllte man über das Nadelventil NV2 reinsten trockenen Sauerstoff (aus einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasballon) in den Glasfingerteil, bis der Sauerstoffdruck 150 Torr betrug. Nach 1-stündigem Stehen fand man massenspektrometrisch in dem bei 77 K abgepumpten Gas Stickstoff. Nach dem Evakuieren auf 10^{-6} Torr thermolysierte man bei $-78^\circ C$ unumgesetztes N_2H_2 und zog die bei $-78^\circ C$ nicht kondensierbaren Thermolyseprodukte H_2 , N_2 und NH_3 ab. Gleichzeitig konnte im Gasraum das Reaktionsprodukt Wasserstoffperoxid massenspektrometrisch nachgewiesen werden¹²⁹⁾. Beim weiteren Auftauen beobachtete man eine erneute Stickstoffentwicklung, welche die Reaktion des Diiminthermolyseprodukts N_2H_4 mit gebildetem H_2O_2 verursacht¹³⁰⁾:



Ab $-30^\circ C$ findet man dementsprechend nur mehr Hydrazin und sehr viel Wasser.

Aus den Beobachtungen folgt, daß N_2H_2 bereits bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid zu hydrieren vermag. Da H_2O_2 nur gebildet werden kann, solange Sauerstoff in Kontakt mit N_2H_2 steht, der Sauerstoff jedoch bei 77 K

vor der thermolytischen Zerstörung von N_2H_2 entfernt wurde, muß die Hydrierung (erkennbar an der N_2 -Entwicklung) bereits bei 77 K stattgefunden haben.

4.5.2 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Doppelbindungssystemen

a) Hydrierungen in der Gasphase

Mit dem aus Alkalimetall-tosylhydraziden durch Thermolyse zugänglichen gasförmigen N_2H_2 bestand erstmals die Möglichkeit, Hydrierungen von Doppelbindungen mit Diimin in der Gasphase zu untersuchen und damit Lösungsmiteleinflüsse auf die Hydrierreaktion selbst und auf denkbare vorgelagerte Isomerisierungsreaktionen des Hydriermittels N_2H_2 zu vermeiden. Dementsprechend wurden in evakuierten Bombenrohren Alkalimetall-tosylhydrazide in Gegenwart von Cyclopenten, das bei der gewählten Thermolysetemperatur (ebenso wie das Reaktionsprodukt Cyclopentan) als Gas vorliegt, thermolysiert. Nach 60-stündiger Reaktion bestimmte man bei $-196^\circ C$ mittels einer Toeplerpumpe die gebildete Menge Gas (N_2 und Spuren H_2) und anschließend kernresonanzspektroskopisch (Lösungsmittel: CCl_4) die Menge des erhaltenen Cyclopentans.

Tabelle 48: Gasphasenhydrierungen von Cyclopenten mit N_2H_2

Salz	KTH	KTH	CsTH
Thermolysetemp. ($^\circ C$)	120 $^\circ C$	86	86
einges. MTH ^{a)} , (μmol)	1032	539	562
einges. Cyclopenten (μmol)	1487	1095	1110
geb. Gas (N_2+H_2) (μmol)	797	415	546
geb. Cyclopentan (μmol)	n.b.	369	452
% Gas (N_2+H_2), bez. a. MTH	77	77	97
% Hydrierung ber. aus der Gasmenge ^{b)}	54	54	94
% Cyclopentan	n.b.	68	80

Die Versuche beweisen, daß die CC-Doppelbindungshydrierung durch N_2H_2 auch in der Gasphase erfolgt; die Ausbeuten an Cyclopentan bezogen auf die eingesetzten N_2H_2 -Quellen liegen mit 70 - 80% recht günstig.

b) Hydrierungen in aprotischen, organischen Lösungsmitteln

In evakuierten Bombenrohren wurden die zu hydrierenden, in Benzol gelösten Doppelbindungssysteme zusammen mit einer stöchiometrisch entsprechenden Menge Alkalimetall-tosylhydrazid als N_2H_2 -Quelle bei 80 - 160°C 2-50 Stunden umgesetzt. Die Hydrierausbeuten wurden ^1H -NMR-spektrometrisch (Hydrierungsprodukt) und gasvolumetrisch (Vergleich der aus N_2H_2 in Abwesenheit und Anwesenheit des Doppelbindungssystems gebildeten Gasmenge) bestimmt.

Durch Kontrollversuche wurde geprüft, daß das aus N_2H_2 -Thermolysehauptprodukt Hydrazin unter den gewählten Bedingungen nicht hydrierend wirkt.

Lösungsmiteleinflüsse wurden nicht systematisch untersucht, jedoch fand man, daß in dem protischen Äthylenglycol keine Hydrierung von Fumarsäuredimethylester stattfindet. Man beobachtete vielmehr eine vollständige Hydrolyse des verwendeten LiTH zu LiOH und Tosylhydrazid, welches auch in Anwesenheit der - offenbar ungeeigneten Base LiOH - nicht hydrierend zu wirken vermag (vgl.dagegen²⁾).

Bem. zu Tab.48, S. 292

- a) korrig.Menge; ber.nach dem analyt.Stickstoffgehalt der MTH
b) Unter der Annahme, daß die zusätzlich zu der bei der Thermolyse entstehende Gasmenge aus der Hydrierung stammt;
100% Thermolyse $\hat{=}$ 50% N_2+H_2 ; 100% Hydrierung $\hat{=}$ 100% N_2 .

α) Allgemeines

In der Tabelle 49 sind die Ergebnisse der Hydrierungen verschiedener Doppelbindungssysteme zusammengefaßt. Die Reaktionstemperaturen wurden in Anlehnung an die in 4.1 durchgeführten analytischen Bestimmungen gewählt. Besonders zu beachten ist, daß (im Gegensatz zu Lit.²⁾) Hydriermittel und Doppelbindungssystem stöchiometrisch eingesetzt wurden.

Tabelle 49: Hydrierungsausbeuten (erste Zahl: % Hydrierung ber. aus dem Gaswert (Fehler $\pm 5\%$); zweite Zahl: Hydrierung aus direkter Bestimmung der Produktmenge (Fehler $\pm 8\%$) bei der Reaktion von Doppelbindungssystemen (0,01 molar in Benzol) mit N_2H_2 aus MTH (1:1-Ansätze)

zu hydrierende Verbindung	LiTH	NaTH	KTH		CsTH
	120°C	120°C	120°C	87°C	87°C
Tetramethyl- äthylen	4/0	4/0	5/0	n.b./0	10/0
Cyclopenten	n.b.	n.b.	60/n.b.	66/n.b.	90/n.b.
Fumarsäure- dimethylester	54/51	54/50	66/61	71/68	92/75
Azoaromaten	93/84	n.b.	86/81	90/n.b.	61/50

β) Einfluß der Konzentration der zu hydrierenden Substanz auf die Hydriererausbeute

Da die Hydrierung eine Reaktion 2. Ordnung ist, sollte die Konzentration der beiden Reaktionspartner deutlichen Einfluß auf die Hydriererausbeute haben. Untersucht wurde die Fumarsäuredimethylester-hydrierung bei 120°C in Abhängigkeit von der Fumarsäureesterkonzentration.

Tabelle 50: Konzentrationsabhängigkeit der Hydrierungsausbeuten (kernresonanzspektrometrisch bestimmt) von Fumarsäuredimethylester mit N_2H_2 aus MTH ^{a)}

Konz. des Fumarsäure- dimethyl- esters in C_6H_6	Ausbeute an Bernsteinsäuredimethylester		
	LiTH	NaTH	KTH
0,1 mol/l	61%	84%	91%
0,05	n. b.	n. b.	86%
0,01	51%	50%	61%
0,001	n. b.	n. b.	28%

Man erkennt, daß sich die Ausbeuten an Bernsteinsäuredimethylester mit abnehmender Konzentration von Fumarsäuredimethylester verringern, wobei das Ausmaß der Abnahme umso ausgeprägter ist, je wirkungsvoller die entsprechende N_2H_2 -Quelle hydriert. Die Werte bei der Konzentration 0,1 mol/l spiegeln gut den N_2H_2 -Gehalt im Thermolysegas, wie er bei der Isolierung des aus dem jeweiligen Alkalimetall-tosylhydrazid gewonnenen N_2H_2 beobachtet wird (vgl.Tab.S.52) oder bei der direkten massenspektrometrischen Untersuchung der Thermolysegase (vgl. Abb.34) sich in den Peak-Höhenverhältnissen zeigt, wieder. Offenbar kann sich dann, wenn bereits im Salz selbst ein größerer Teil des N_2H_2 (z.B. aus LiTH) thermolysiert ein Konzentrationsrückgang der zu hydrierenden Komponente nicht mehr so deutlich in einem Hydriererausbeuterückgang ausprägen.

- a) Durch Vergleich der Geschwindigkeiten der Thermolyse von MTH in und ohne Anwesenheit von Fumarsäuredimethylester konnte gezeigt werden, daß bei Esterkonzentrationen $>0,1$ mol/l die Hydrierungsreaktion rascher abläuft als die Thermolyse von MTH. Dies führt zu dem Schluß, daß möglicherweise neben N_2H_2 auch das Alkalimetalltosylhydrazid selbst hydrierend wirken kann.

γ) Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute von Hydrierungen mit N_2H_2

Wie der Tabelle 51 am Beispiel des aus KTH freigesetzten N_2H_2 zu entnehmen ist (entsprechendes gilt für LiTH und NaTH), findet bei Temperaturen bis $50^{\circ}C$ keine Hydrierung von Fumarsäuredimethylester, Azobenzol oder Cyclopenten statt.

Tabelle 51 : Temperaturabhängigkeit der Hydrierausbeuten (kernresonanzspektrometrisch bestimmt) verschiedener in Benzol gelöster (0,05 molar) Doppelbindungssysteme bei der Hydrierung mit N_2H_2 aus KTH; 1:1-Ansätze

Reaktions- temperatur	% Ausbeute an hydriertem Produkt aus		
	Fumarsäuredi- methylester	Azobenzol	Cyclopenten
30°	0	0	0
50°	0	0	0
70°	n.b.	80	n.b.
80°	85	n.b.	66
100°	81	83	67
120°	86	86	60
140°	83	80	60
160°	55	n.b.	44

Demnach setzt die Reaktion ab $50^{\circ}C$ - relativ plötzlich - ein. Bei sehr hohen Reaktionstemperaturen ($>130^{\circ}C$) sinkt die Hydrier-
ausbeute wieder ab.

§) Musteransatz für die Hydrierung einer CC-Doppelbindung

225 mg (1,56 mmol) Fumarsäuredimethylester und 535 mg Kalium-tosylhydrazid (239 mmol), entsprechend effektiven 2,30 mmol) wurden in 15 ml abs. Toluol unter Rückfluß 6 Stunden gekocht. Eine Probe zeigte dann keine ^1H -NMR-Signale des Fumarsäuredimethylesters mehr. Nach Filtration (zur Entfernung von KTH und Tos-K) zog man das Lösungsmittel bei $30^\circ\text{C}/0,01$ Torr ab und destillierte den öligen Rückstand in einer kleinen Fiffiapparatur: Bei einer Badtemperatur von 50°C und 10^{-3} Torr gingen in die eisgekühlte Vorlage 205 mg (1,40 mmol) farbloser, bei Raumtemperatur schmelzender Bernsteinsäuredimethylester in 90%-iger Ausbeute über ($\text{Fp: } 19^\circ\text{C}^{131}$).

^1H -NMR (Hz; i-TMS) in Benzol: -140 (s, CH_2), -199,5 (s, CH_3).

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (146,15)

	C	H
ber.	49,31	6,90
gef.	49,31	6,82

Experimentelles zu: 4.4 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Einfach-
bindungssystemen

In einer Apparatur, deren Prinzip in der Abb.45 wiedergegeben ist und in welcher der Kuvettenteil durch den gläsernen Kühlfingerteil aus der Abb.33 ersetzt war, kondensierte man im Dunkeln ca. 40 μmol N_2H_2 (aus LiTH) und anschließend 20 μmol Tetrachlorkohlenstoff (p.A., Uvasol Fa. Merck, gaschromatisch auf $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 geprüft) über das Nadelventil NV2 (Hahn H_2 geschlossen) auf den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasfinger. Massenspektrometrisch beobachtet man bereits bei 77 K eine Stickstoffentwicklung. Nach Thermolyse des Fingerbelages bei -78°C fand man massenspektrometrisch neben den bekannten Thermolyseprodukten von N_2H_2 und unumgesetztem CCl_4 zusätzlich Chlorwasserstoff, Chloroform und Methylenchlorid, jedoch kein Methylchlorid oder Methan. Nach Extraktion der Reaktionsprodukte bei 5°C mit Pentan wurde die organische Phase gaschromatographisch untersucht (Polyäthylenglycolsäule, 2 m Länge; N_2 als mobile Phase; FID). Durch Vergleich mit authentischen Substanzen konnten die massenspektrometrischen Zuordnungen bestätigt und durch Integration die Produktzusammensetzung ermittelt werden: 97,0% CCl_4 , 2,8% $CHCl_3$ und 0,2% CH_2Cl_2 (Mittelwerte aus mehreren Versuchen).

Infolge der hier angewendeten schichtenförmigen Kondensation der Reaktionspartner kann die Reaktion bei 77 K nur an der Grenzfläche diffusionskontrolliert stattfinden, bei der relativ raschen Aufwärmung tritt dann die Thermolyse von N_2H_2 in Konkurrenz zu der Hydrierung. Der geringe Umsatz wird so verständlich.

Experimentelles zu: 4.5 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Ammoniak

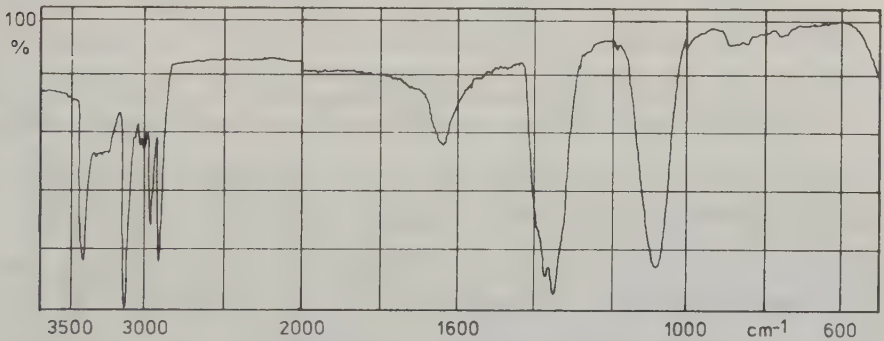
Gasförmige Gemische von N_2H_2 und NH_3 (ca. 1:1 bis 1:3) wurden auf unterschiedlich gekühlte Flächen kondensiert und dann durch Temperaturerhöhung zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgeschehen ließ sich dabei mit Vorteil infrarotspektroskopisch verfolgen (IR-Aufnahme-Temperatur in allen Fällen 17 K).

Als "Reaktionsgefäß" diente die Küvette des Cryocoolers (vgl. Abb.47), die mit KBr-Fenstern versehen war. Für die Versuche mit N_2H_2 , gewonnen durch Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide benutzte man die in Abb.45 dargestellte Anordnung, wobei über das Nadelventil NV1 mittels Natrium getrocknetes Ammoniak eingelassen wurde. Am dort angebrachten Piranimeßkopf ("Pi1" der Abb.45) kontrollierte man zunächst den NH_3 -Druck, ließ das Nadelventil NV1 unverändert und unterbrach dann durch einen Hahn am NH_3 -Vorratsgefäß den Gasstrom. Nun thermolysierte man das Tosylhydrazid und justierte über die Thermolysetemperatur den N_2H_2 -Druck so, daß sich nach dem Öffnen des Hahns am NH_3 -Vorratsgefäß das gewünschte Mengenverhältnis einstellte. Für die Versuche mit N_2H_2 , gewonnen durch Thermolyse von Triazaniumsulfat, wurde ein verschließbares Gefäß mit $N_3H_7SO_4$ an den Kondensationseingang der Küvette angesetzt. Da dieses Salz im Verlaufe seiner Thermolyse - wie im Abschnitt 2.4.1 beschrieben - zu bestimmten Zeiten des Thermolyseablaufs N_2H_2 zusammen mit NH_3 freisetzt, brauchte kein Ammoniak zudosiert zu werden. Für die Versuche mit N_2H_2 , erzeugt durch mikrowellenenergetische Hydratzinzerersetzung, wurde der Thermolyse- und Reinigungsteil der Abb.45 ersetzt durch die Mikrowellendarstellungsapparatur. Im Druckreduktionsabschnitt (siehe Teil B der Abb.38 und die Abb.40

fanden "fixe Löcher" Anwendung, sofern die Kondensationstemperatur bei 77 K lag. Für Kondensationen bei 16 K mußte aus Gründen, die auf S. 269 über experimentelle Einzelheiten der optischen Spektren dargelegt sind, ebenfalls von der kontinuierlichen Deposition abgegangen werden und anstatt dessen durch kurze Entladungsstöße die Substanzprobe nach und nach auf dem gekühlten Fenster niedergeschlagen werden.

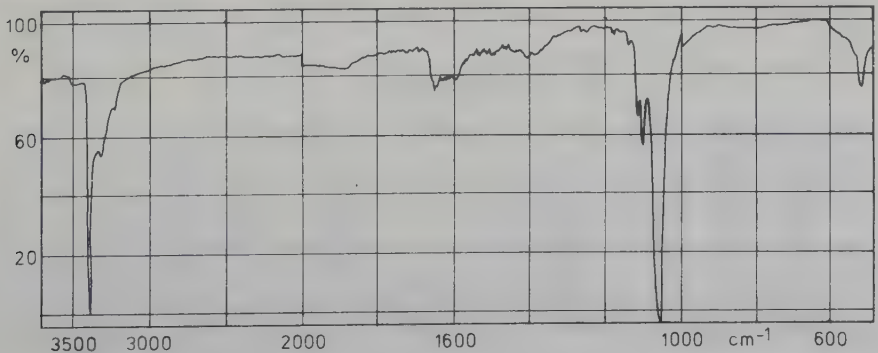
4.5.1 Reaktion von thermolytisch aus LiTH erzeugtem N_2H_2 mit NH_3

Abb.52 77 K - Kondensat von N_2H_2 (aus LiTH) und NH_3



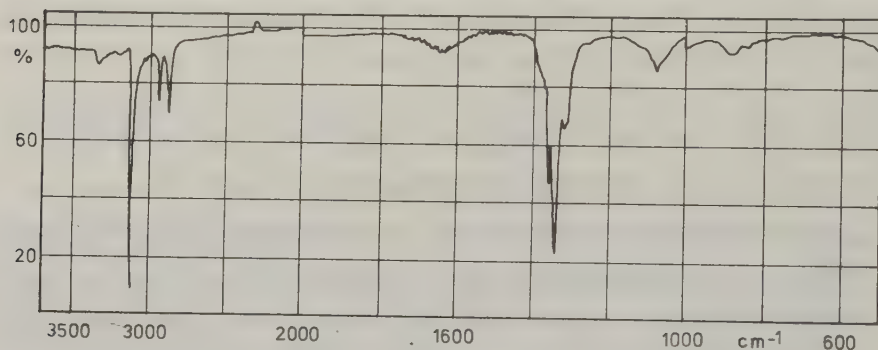
Die Abb.52 zeigt einen Ausschnitt aus dem IR-Spektrum einer im Laufe von 30 min bei 77 K aufkondensierten Mischung aus N_2H_2 , erzeugt durch Thermolyse von LiTH und Ammoniak (Mischungsverhältnis ca. 1:1). Wie ein Vergleich mit den unter identischen Bedingungen aufgenommenen IR-Spektren von Ammoniak (Abb.53) und

Abb. 53 IR-Spektrum von Ammoniak; Kondensationstemperatur 77 K



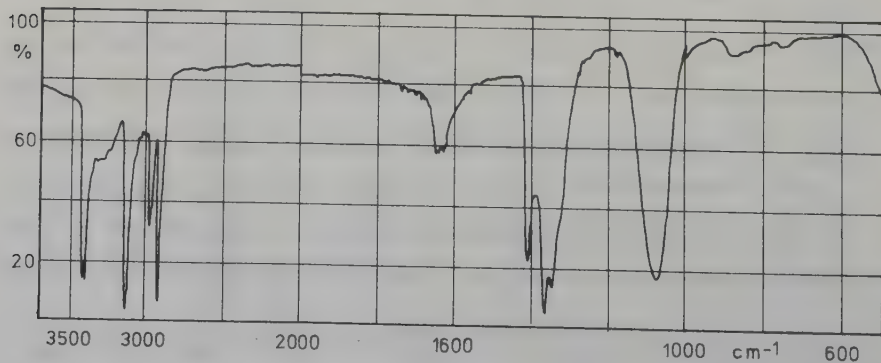
N_2H_2 aus LiTH (Abb.54) zeigt, liegt offenbar ein $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Gemisch vor, in welchem N_2H_2 und NH_3 im wesentlichen unabhängig voneinander vorliegen. Die etwas verbreiterten und frequenzver-

Abb.54 : IR-Spektrum von N_2H_2 aus LiTH (bei 77 K kondensiert)



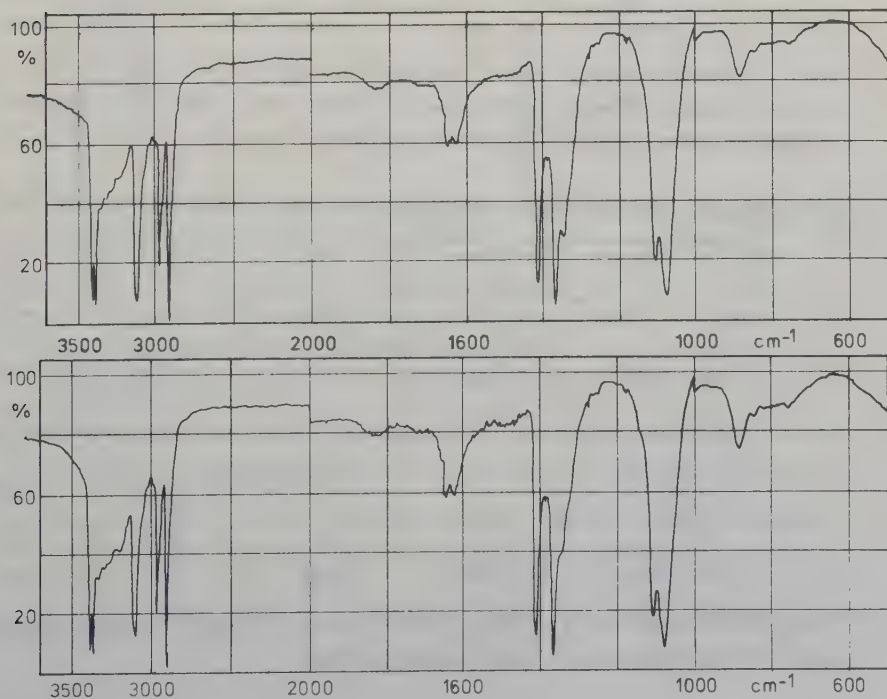
schobenen Banden deuten auf geringe Wasserstoffbrückenwechselwirkung; so werden z.B. die Ammoniakbanden $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ um -7 cm^{-1} und $\delta(\text{NH})$ um $+10 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Im Deformationsbereich von N_2H_2 ist etwas Bandenstruktur verlorengegangen, jedoch bleibt hier als intensivste Absorption die Schwingung bei 1335 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{NH})$). Hält man das Gemisch bei 95 K (einer Temperatur, bei der die N_2H_2 -Thermolyse langsam verläuft), so hat sich nach 30 min das Spektrum etwas verändert (vgl. Abb. 55):

Abb.55 : IR-Spektrum von N_2H_2 und NH_3 : 30 min bei 95 K



Zusätzlich zur $\text{NH}_3\text{-}\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ -Bande erscheint knapp darüber bei 3390 cm^{-1} eine neue Absorption; die Banden bei 2945 cm^{-1} und 2895 cm^{-1} verschieben sich um $+7\text{ cm}^{-1}$, wobei sich die tieferliegende nochmals erheblich verstärkt (Banden in dieser Gegend finden sich auch in den besten bislang erhaltenen Spektren von trans-Diimin. Ihre Natur ist unklar. Sicher ist, daß sie sich bei Anwesenheit anderer Stickstoffwasserstoffe neben N_2H_2 sehr rasch intensivieren und in der Lage verschieben; vgl. dazu S.104). Am deutlichsten ist das Auftreten der neuen Bande bei 1408 cm^{-1} und das Kleinerwerden der ursprünglichen Hauptbande bei 1335 cm^{-1} . Ferner hat sich die mittelintensive Bande bei 1628 cm^{-1} in zwei Absorptionen bei 1643 cm^{-1} und 1623 cm^{-1} geteilt. Wie die Abb. 56 und 57 zeigen, ändert sich das IR-Spektrum im Laufe von Stunden

Abb.56 und 57: IR-Spektrum von N_2H_2 und NH_3 : 5.30 h bei 95 K
bzw. 20.30 h bei 95 K



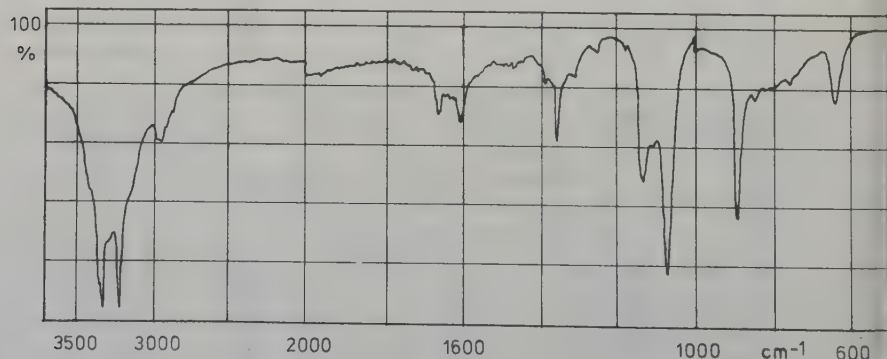
bei einer Temperatur von 95 K in der angedeuteten Richtung weiter, bis schließlich ein völlig anderes Spektrum vorliegt. Es sei besonders auf den tiefgreifenden Umbau im N_2H_2 -Deformationsbereich hingewiesen: Man findet nur mehr zwei scharfe Banden bei 1408 und 1361cm^{-1} . Um in vertretbarer Zeit die Reaktion ganz zum Abschluß zu bringen (gut erkennbar am Verschwinden der Bande/Schulter bei 1335cm^{-1} , wurde die Reaktionstemperatur weiter gesteigert (bis 105 K), wobei jedoch die N_2H_2 -Thermolyse sich durch verstärkte Hydrazinbanden deutlicher bemerkbar macht (vgl. Abb. 58). Erwärmt man das Reaktionsgut noch wei-

Abb. 58: IR-Spektrum von N_2H_2 und NH_3 : weitere 12 h bei 105 K



ter (1 Stunde 120 K), tritt dessen Thermolyse ein, NH_3 verschwindet und man erhält das Spektrum von Hydrazin (vgl. Abb. 59), das mit einer unabhängig angefertigten Spektrum identisch ist.

Abb. 59: IR-Spektrum von N_2H_2 und NH_3 : zusätzlich 1 h bei 120 K



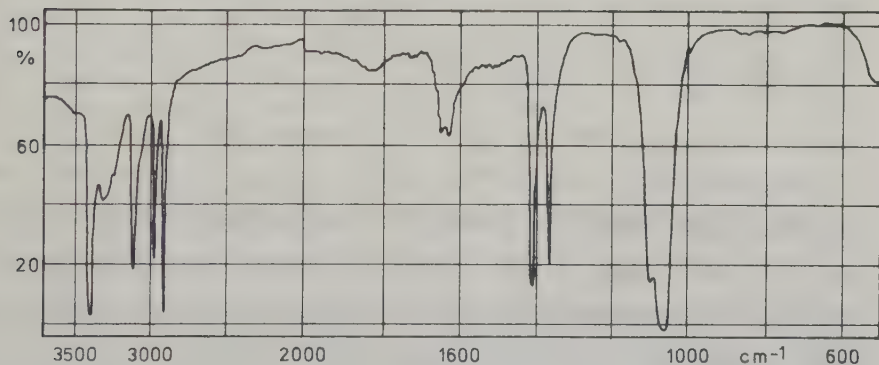
Eine Variation des $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Verhältnisses bringt keine beobachtbaren Veränderungen im Reaktionsgeschehen.

4.5.2 Reaktion von radiolytisch aus N_2H_4 erzeugtem N_2H_2 mit NH_3

a) Kondensationstemperatur 77 K

Es wurde das durch Radiolyse von Hydrazin (Hydrazindruck 5,5 Torr, entsprechend einer Badtemperatur von $+9,5^{\circ}C$; Fallen F1 und F2: $-78^{\circ}C$; Antennenposition A1; Entladungsenergie 10 Watt) entstehende N_2H_2/NH_3 -Gemisch (ca. 1:3) einige Minuten lang auf die auf 77 K gekühlte KBr-Platte kondensiert. Vom Kondensat erhält man ein IR-Spektrum (vgl. Abb. 60), das vollständig identisch mit dem IR-Spektrum ist, das in dem oben beschriebenen Falle nach der Reaktion bei 95 K erhalten wurde (eine Ausnahme machen die hier naturgemäß fehlenden Hydrazinbanden).

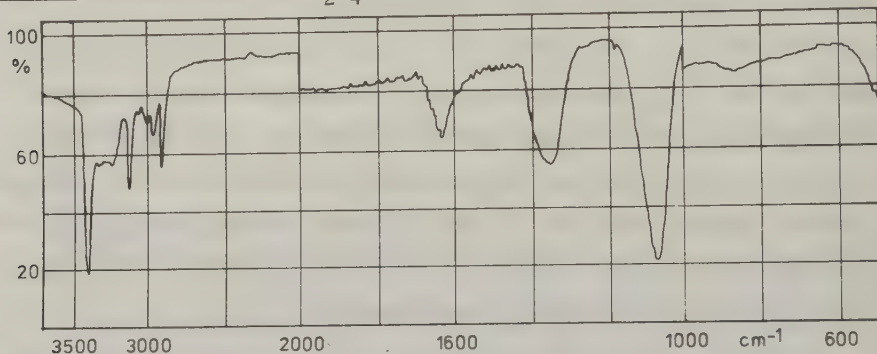
Abb. 60: IR-Spektrum der Hydrazinradiolysegase (nach Ausfrieren von N_2H_4) bei 77 K kondensiert



b) Kondensationstemperaturen unter 20 K

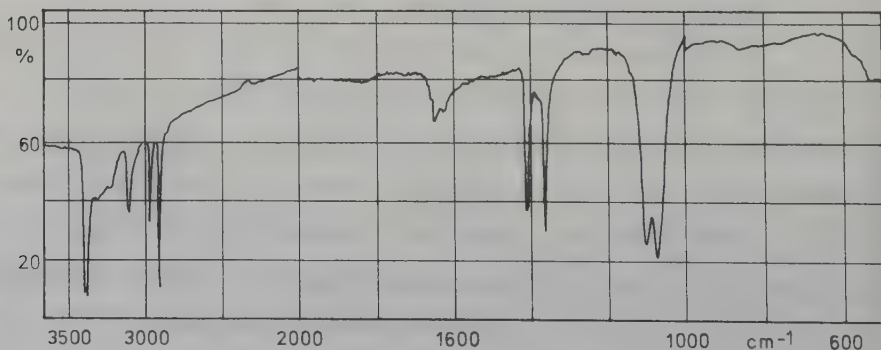
Unter den gleichen Entladungsbedingungen wie oben wurde das N_2H_2/NH_3 -Gemisch aus der Hydrazinradiolyse in 15 jeweils 0,8 sec. dauernden Entladungsstößen auf die unter 14 K gekühlte KBr-Platte kondensiert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Fenstertemperatur (bedingt durch den großen Kälteverbrauch bei Kondensieren des Stickstoffs) nicht über 19,2 K anstieg und vor jedem neuen Konden-

sationsvorgang wieder die Minimaltemperatur der Anordnung erreicht war. Vom Kondensat erhielt man ein IR-Spektrum (Abb.61),
Abb.61: IR-Spektrum der N_2H_4 -Radiolysegase, Kondensationstemp. 19K



das gewisse Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum aus der Abb.52 zeigt. Zum Unterschied vom Gemisch aus N_2H_2 aus LiTH und NH_3 setzt sich die vorliegende Mischung von N_2H_2 und NH_3 jedoch bereits bei Temperaturen unterhalb des flüssigen Stickstoffs rasch um: Bei 77 K "sieht" man die Bande bei 1408 cm^{-1} wachsen, wenn man dort die Transmission bei stehender Wellenlänge registriert; bei 85 K ist die Umsetzung (Kriterium wieder das Verschwinden einer Absorption bei 1335 cm^{-1}) bereits nach 5 Minuten zu Ende. Das IR-Spektrum des Reaktionsprodukts (Abb. 62) gleicht exakt dem IR-Spektrum des oben beschriebenen bei 77 K erhaltenen Kondensats.

Abb.62: Tieftemperaturkondensat der Abb.58 nach 5 min bei 85 K



Variiert man auch hier durch Veränderung der Entladungsbedingungen das $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Verhältnis, so findet man keine Unterschiede im Reaktionsgeschehen.

4.5.3 Reaktion von thermisch aus $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ erzeugtem N_2H_2 mit NH_3 -

Eine bei 17 K aufkondensierte Mischung aus N_2H_2 , erzeugt aus Triazaniumsulfat durch Thermolyse und NH_3 hat IR-spektroskopisch noch bei 92 K das Aussehen der in den Abb. 52 und 61 wiedergegebenen Mischungen. Erst bei einer Temperatur von 100 K läßt sich das Anwachsen der für einen Umsatz typischen Bande bei 1408 cm^{-1} beobachten. Nach 18 h bei dieser Temperatur erhält man ein IR-Spektrum, dessen Bandenmuster und -Lagen völlig mit den bereits mehrfach gefundenen Spektren der Reaktionsprodukte von N_2H_2 und NH_3 übereinstimmen (vgl. Abb. 58, 60 und 62).

4.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Reaktionen von N_2H_2 - mit NH_3 -

N_2H_2 reagiert mit NH_3 bei einer Temperatur von 95 K zu einem Produkt, dessen Infrarotspektrum sich von denen der Ausgangsverbindungen wesentlich unterscheidet. Dabei spielt das $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Verhältnis weder bezüglich des Reaktionsendprodukts noch bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle.

Demgegenüber ist die Herkunft des N_2H_2 von entscheidendem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit: Benötigt man zur Vervollständigung der Reaktion bei 95 K im Falle des durch Thermolyse von LiTH bzw. von Triazaniumsulfat erzeugten N_2H_2 ca. 20 Stunden, so ist im Falle des durch Hydrazinradiolyse gewonnenen N_2H_2 die Reaktion bereits nach weniger als 5 Minuten beendet.

Da im letzten Beispiel die Reaktion zwischen N_2H_2 und NH_3 bereits bei 73 K eine Halbwertszeit von 2 bis 3 Minuten hat, erhält man bei einer Fenstertemperatur von 77 K stets das Reaktionsendprodukt; erst bei einer Fenstertemperatur von <19 K wird ein unumgesetztes Gemisch von N_2H_2 und NH_3 abgeschieden. Ein ähnliches, ebenfalls unumgesetztes N_2H_2/NH_3 -Gemisch erhält man im Gegensatz dazu noch bei einer Fenstertemperatur von 77 K, wenn man NH_3 zusammen mit dem durch Thermolyse von Lithium-tosylhydrazid bzw. Triazaniumsulfat gewonnenen N_2H_2 aufkondensiert.

Aus der Tatsache, daß die Verbindung mit der Summenformel N_2H_2 , erzeugt auf verschiedenen Wegen, mit NH_3 mit sehr stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zum gleichen Endprodukt reagiert, folgt zwingend, daß der aus LiTH bzw. $N_3H_7SO_4$ durch Thermolyse erzeugte Stickstoffwasserstoff N_2H_2 nicht identisch mit dem aus N_2H_4 mittels Radiolyse gewonnenen sein kann (zur Strukturfrage vgl. Kap. 3).

Experimentelles zu: 4.6 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Säuren

Die Umsetzungen von N_2H_2 mit Säure hatten zum Ziel, das bei der mikrowellenenergetischen Zersetzung von Hydrazin neben N_2H_2 entstehende NH_3 über eine Ammoniumsalzbildung aus dem Radiolyse-gas zu entfernen. Als Säuren wurden wegen des niedrigen Dampf-drucks zunächst konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxid gewählt.

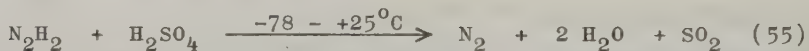
4.6.1 Zur Reaktion von N_2H_2 mit konz. H_2SO_4

An das Massenspektrometer CH7 baute man über einen großen Glasdirekteinlaß (ähnlich dem in Abb. 39 dargestellten, jedoch ohne das "0,05 mm-Loch" und ohne Pumpenabzweigung) eine Appara-tur, deren Prinzip in der Abb. 30 wiedergegeben ist. Die Fallen F1 und F2 waren hier zwei je 1,60 m lange Kühlschlangen; der Rohr-innendurchmesser unterschritt nirgends 15 mm. In der Schlange F1 verteilte man konz. Schwefelsäure möglichst gleichmäßig über alle Rohrrinnenwände, in den unteren Umlenkstellen stand konz. H_2SO_4 etwa 1 mm hoch. Das durch Erwärmen von LiTH (60°C Badtemperatur, $p = 10^{-6}$ Torr) gewonnene Thermolysegas (es diente hier als experi-mentell einfacher zu handhabendes Modellgas für das Radiolysegas), das neben N_2H_2 u.a. auch NH_3 enthält (vgl. 2.2.2), wurde im Vakuum des Massenspektrometers durch die Apparatur gezogen und seine Zu-sammensetzung beobachtet. Dabei wurde die Temperatur der Fallen F1 und F2 variiert:

- a) F1 (konz. H_2SO_4): 0°C, F2: -78°C
- b) F1: +25°C, F2: -78°C;
- c) F1: +25°C; F2: +25°C;
- d) F1: -78°C, F2: +25°C.

Ergebnisse: In allen Fällen fand man ein Thermolysegas, das weder NH_3 noch N_2H_4 , aber auch praktisch kein N_2H_2 mehr enthielt

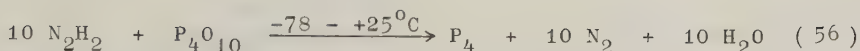
(Var. b und c lieferten $N_2H_2 < 0,5\%$ der ursprünglichen Menge). Anstelle dieses Stickstoffwasserstoffs war der N_2 -Gehalt im Gas stark erhöht, dazu kamen Wasser und Schwefeldioxid (Molekül-peak bei $m/e = 64$; SO_2 wurde massenspektrometrisch über das Isotopenmuster und durch Niederenergiespektren erkannt). Demnach besteht das Thermolysegas nach Kontakt mit konz. H_2SO_4 bei Temperaturen zwischen -78 und $+25^\circ C$ nur mehr aus H_2 , H_2O , N_2 , HN_3 und SO_2 . N_2H_2 reduziert Schwefelsäure zu schwefliger Säure, die im Hochvakuum in H_2O und SO_2 zerfällt:



Infolge seines hohen Dampfdrucks bei $-78^\circ C$ (8,8 Torr) kann SO_2 unter Bedingungen, die für eine N_2H_2 -Reinigung praktikabel sind, nicht entfernt werden.

4.6.2 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Phosphorpentoxid

Nun ersetzte man in der Falle F1 die Schwefelsäure durch die weniger stark oxydierende Phosphorsäure, in Form eines P_2O_5 -Granulats (auf inertem Träger, Fa. Merck). Die Falle F2 wurde aufgrund der in 4.6.1 gemachten Erfahrungen nicht mehr eingebaut. Nach einer Überprüfung des P_2O_5 auf flüchtige Produkte leitete man bei Temperaturen zwischen -78 und $+25^\circ C$ das Thermolysegas aus LiTH ($60^\circ C$ Badtemperatur, 10^{-6} Torr) durch das P_2O_5 und fand massenspektrometrisch nur mehr Wasserstoff, Stickstoff und einen Molekülpeak bei $m/e = 124$ (entsprechend P_4 ; keine Isotopenlinien). Daraus folgt, daß N_2H_4 und NH_3 quantitativ zurückgehalten werden, N_2H_2 wiederum zu N_2 reduziert, P_2O_5 zu P_4 reduziert und das entstehende Wasser vom hygroskopischen P_2O_5 zurückgehalten wird:



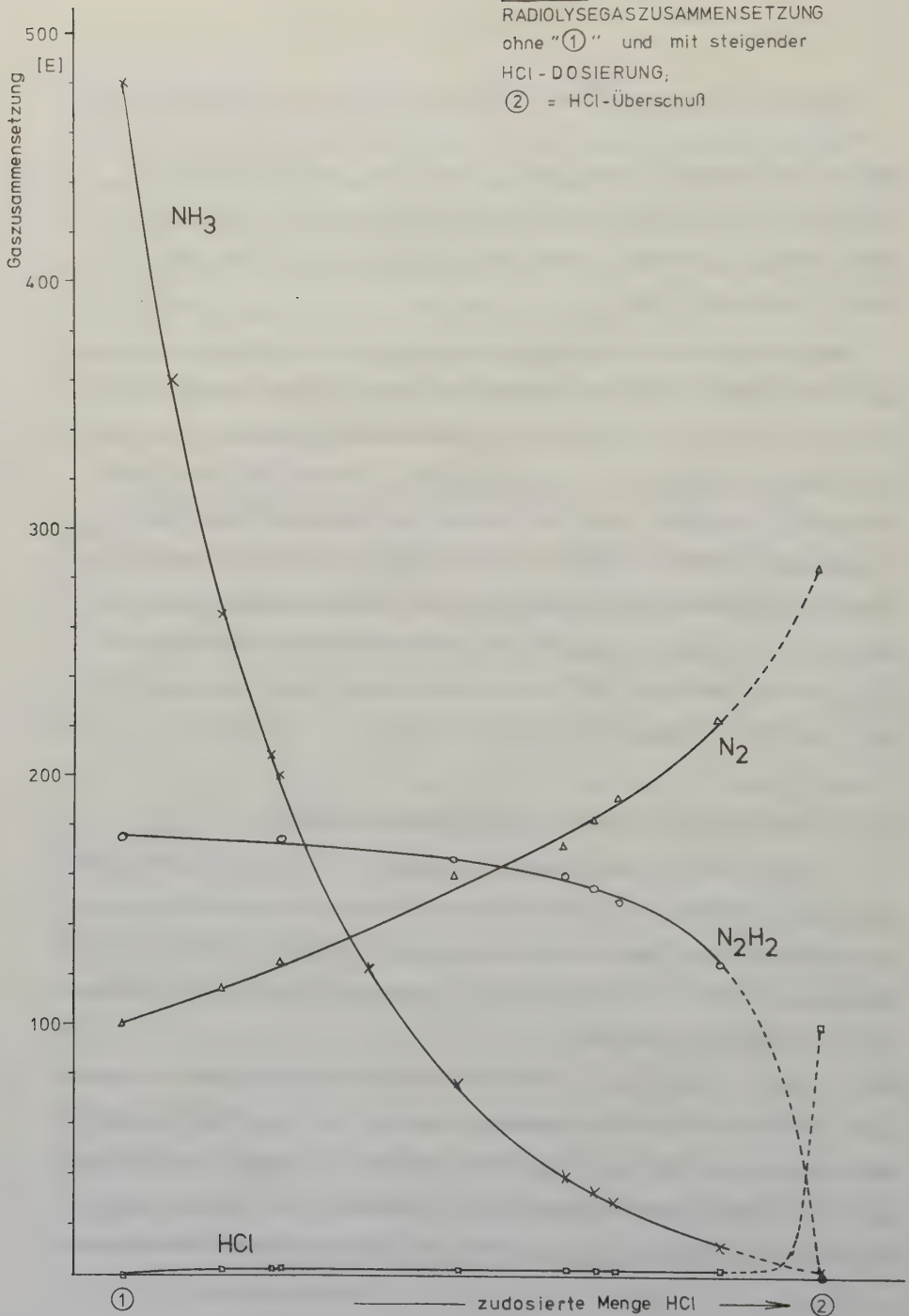
Man muß aus dem Entstehen von P_4 schließen, daß im Falle der Schwefelsäure nur deshalb kein H_2S gefunden wird, weil sich das erste Reduktionsprodukt wegen seiner Flüchtigkeit dem weiteren Zugriff entziehen kann.

Aus den Versuchen mit H_2SO_4 und P_2O_5 folgt, daß zur Entfernung von Ammoniak (und Hydrazin) aus N_2H_2 -haltigen Gasgemischen nur nicht reduzierbare Säuren gebraucht werden können. Ein Versuch mit SiO_2 (unter etwas anderen Reaktionsbedingungen) führte - wegen zu geringer Acidität - nicht zur Zurückhaltung von NH_3 , jedoch auch nicht zur Zerstörung von N_2H_2 . Eine Untersuchung der Inhalte der säurehaltigen Fallen ergab in keinem Fall Hinweise auf eine säurekatalysierte Diimin-Dimerisierung zu Tetrazen, N_4H_4 , wie in Analogie zum Verhalten von Bis(trimethylsilyl-)diimin möglich erschien¹⁾.

4.6.3 Zur Reaktion von N_2H_2 mit Chlorwasserstoff

Wegen des starken Reduktionsvermögens von N_2H_2 mußte eine genügend acide Säure, die nicht mehr reduziert werden kann, benutzt werden. Man wählte Chlorwasserstoff, wobei jedoch die hohe Flüchtigkeit eine stöchiometrische Zudosierung zum $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Gasgemisch notwendig machte.

Dazu erzeugte man in der in Abb. 38 dargestellten Apparatur durch Radiolyse von Hydrazin in bekannter Weise das $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Gasgemisch (Bedingungen wie im Falle des Musteransatzes, S. 212) und leitete nach Entfernung unumgesetzten Hydrazins durch die beiden Fallen F1 und F2 über das Nadelventil NV 2 reinen trockenen Chlorwasserstoff ein. Dabei beobachtete man an der Vermischungsstelle eine



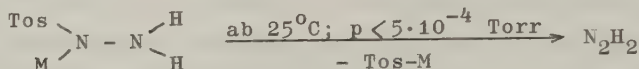
sehr starke Wärmeentwicklung und weitere 2 cm stromabwärts die Kondensation eines farblosen Belags an der Glaswand (NH_4Cl). Die Gaszusammensetzung verfolgte man massenspektrometrisch (Anschluß über Teil B mit Nadelventil als "variables Loch", vgl. Abb.40). Man überprüfte bei schrittweise gesteigerter HCl -Zudosierung die Mengenverhältnisse von Ammoniak, Stickstoff und Diimin. In der Abb.60 sind die für bestimmte Mengen zudosierten Chlorwasserstoff sich jeweils einstellenden Mengen NH_3 , N_2 und N_2H_2 in willkürlichen Einheiten (alle Werte sind auf den Stickstoffgehalt des ursprünglichen Radiolysegases ohne HCl " ① " bezogen)gezeigt.

Im einzelnen entnimmt man der Abb. 63, daß mit steigender HCl -Menge (die natürlich infolge des vollständigen Verbrauchs im Gas nicht nachweisbar ist; der konstant gefundene Gehalt von $\approx 2\%$ stammt möglicherweise von feinst verteiltem, mit dem raschen Gasdurchsatz in die Ionenquelle gerissenem NH_4Cl) der NH_3 -Gehalt des Radiolysegases stetig bis auf ca. 5% seines ursprünglichen Wertes fällt. Währenddessen sinkt der N_2H_2 -Gehalt des Gases nur auf ca. 90% des Anfangswertes, d.h. der Angriff von HCl erfolgt auch bei (bezogen auf N_2H_2) sehr niedrigen NH_3 -Mengen bevorzugt am NH_3 . Versucht man durch weitere sehr vorsichtige Steigerung der HCl -Menge NH_3 vollständig aus dem Radiolysegas zu entfernen, so beobachtet man gleichzeitig drastische N_2H_2 -Abnahme und N_2 -Vermehrung. Dieses "Umkippen" der Konzentrationsverhältnisse erfolgt innerhalb eines so engen HCl -Konzentrationsbereiches, daß man an einen katalytischen HCl -Einfluß denken kann. Mit diesem Verfahren gelang es, im Radiolysegas von Hydrazin den NH_3 -Gehalt von ursprünglich etwa 275% auf ca. 10% (bezogen auf N_2H_2) zu reduzieren und dabei eine bemerkenswerte strukturelle Veränderung am N_2H_2 zu finden (vgl. 3.1).

D. Zusammenfassung

Darstellung von N_2H_2 und anderen Stickstoffwasserstoffen

In der Thermolyse der bequem zugänglichen und handzuhabenden Alkalimetall-tosylhydrazide MTH ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) gemäß



wurde ein einfaches Verfahren aufgefunden, das erstmals die Darstellung des reinen gasförmigen sowie die Isolierung des reinen festen Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 in präparativen Mengen ermöglichte. N_2H_2 entsteht dabei in bis zu 87%-iger Ausbeute neben N_2 und N_2H_4 sowie Spuren von H_2 , NH_3 und HN_3 . Die Nebenprodukte lassen sich jedoch durch Tieftemperaturkondensation quantitativ von N_2H_2 abtrennen. Reines gasförmiges N_2H_2 kann praktisch unzersetzt an sehr kalten Flächen niedergeschlagen werden (Kap.2.2.2).

Auch die mikrowellenenergetische Hydrazinzerersetzung liefert neben dem Hauptprodukt NH_3 in untergeordnetem Maße N_2H_2 ($NH_3:N_2H_2$ bestenfalls 3:1) neben anderen Stickstoffwasserstoffen wie N_3H_3 , N_4H_2 und N_6H_2 (Kap. 2.3.2.b). Das N_2H_2/NH_3 -Gemisch läßt sich indes nicht auftrennen (Kap. 2.3.2.a).

Ferner entsteht auch aus Triazaniumsulfat $N_3H_7SO_4$ der Stickstoffwasserstoff N_2H_2 (4.4.1.a).

Zur Existenz isomerer Stickstoffwasserstoffe N_2H_2

Der Stickstoffwasserstoff N_2H_2 kann als Singulett-Spezies in zwei konstitutionsisomeren Formen, Diimin (Diazen) und Isodiimin (Isodiazen) existieren:

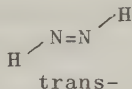


Diimin

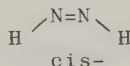


Isodiimin

Für das Diimin sind darüberhinaus zwei konfigurationsisomere Formen, trans- und cis-Diimin denkbar:



-Diimin



Wie gefunden wurde, entstehen bei der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden (s.oben) in Abhängigkeit vom Alkalimetall zwei verschiedene, offenbar konstitutionsisomere Sorten des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2 : aus Lithium-, Natrium- und Kaliumtosylhydrazid sowie auch aus Triazaniumsulfat bildet sich ein energieärmeres, gelbes, ab etwa -180°C hauptsächlich in Stickstoff und Hydrazin disproportionierendes N_2H_2 -Isomeres (Diimin), aus Cäsiumtosylhydrazid sowie aus der Hydrazinradiolyse ein um etwa 13 kcal/mol energiereicheres, farbloses, ab etwa -240°C in Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak thermolysierendes N_2H_2 -Isomeres. Rubidium-tosylhydrazid entläßt beide Isomeren gleichzeitig. Für die Bildung von konstitutionsisomeren und gegen die konfigurationsisomerer Stickstoffwasserstoffe N_2H_2 sprechen dabei insbesondere darstellungsmechanistische Untersuchungen mit deuteriertem Tosylhydrazid (Kap. 2.2.3), massenspektrometrische (Kap.3.1) und ultraviolettspektroskopische Untersuchungen (Kap. 3.3), Untersuchungen zum Thermolyseverhalten (Kap. 4.1) sowie zur Reaktion mit Ammoniak (Kap.4.5).

Das aus Lithium-, Natrium- bzw. Kalium-tosylhydrazid erzeugbare energieärmere N_2H_2 (Diimin) existiert, wie gefunden wurde, sei-

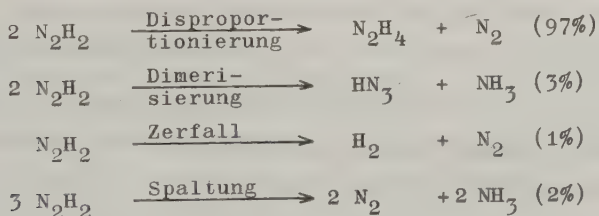
nerseits in zwei verschiedenen, offenbar konfigurationsisomeren Formen. Dabei sprechen die bisherigen Ergebnisse dafür, daß die erwähnten Tosylhydrazide bevorzugt ein N_2H_2 -Isomeres (cis-Diimin) entlassen, welches sich an kalten Flächen in ein anderes N_2H_2 -Isomeres (trans-Diimin) mit dem gleichen Energieinhalt umwandelt. Leitet man demgemäß gasförmiges Diimin durch eine mit Trockeneis ($-78^{\circ}C$) gekühlte Glasschlange auf das mit flüssigem Stickstoff gekühlte IR-Fenster, so erhält man in Abhängigkeit von der Schlanglänge ein Isomeren-Mischkondensat, das laut IR-Spektrum aus mehr cis- N_2H_2 (kurze [0 m] Schlange) oder mehr trans-Diimin (lange [10 m] Schlange) besteht. Entsprechend ist bei niedriger IR-Fenstertemperatur ($-258^{\circ}C$) die Abscheidung von cis-Diimin, bei hoher Fenstertemperatur ($-186^{\circ}C$) die Abscheidung von trans-Diimin bevorzugt. Für die Existenz von konfigurationsisomeren Stickstoffwasserstoffen sprechen dabei insbesondere infrarotspektroskopische Untersuchungen an nicht-deuteriertem (Kap. 3.4) sowie an halb- und voll-deuteriertem Diimin (Kap.3.4).

Im Zusammenhang mit massenspektrometrischen (Kap. 3.1), UV- (Kap.3.3) und IR-spektroskopischen (Kap. 3.3) sowie PE-spektroskopischen (Kap.3.2) Untersuchungen an N_2H_2 konnten eine Reihe von energetischen Moleküldaten (Bildungsenthalpien, Dissoziationsenergien, Ionisierungsenergien, Elektronenanregungsenergien, Molekülorbitalenergien) bestimmt werden. Zahlenmäßig erwähnt seien hier nur die Bildungsenthalpien $\Delta H_f(\text{Diimin}) = +32 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta H_f(\text{Isodiimin}) = +45 \text{ kcal/mol}$, die Dissoziationsenergien $DE(\text{HNN-H}) = 81 \text{ kcal/mol}$ und $DE(\text{HN=NH}) = 121 \text{ kcal/mol}$, die Ionisierungsenergien $IE(\text{Diimin}) = 9,80 \text{ eV}$ und $IE(\text{Isodiimin}) = 9,52 \text{ eV}$ sowie die Elektronenanregungsenergien $\tilde{\nu}(\text{Diimin}) = 25600 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\text{Isodiimin}) = 38500 \text{ cm}^{-1}$.

Chemisches Verhalten des Stickstoffwasserstoffs N_2H_2

Reines festes N_2H_2 ist sehr licht- und wärmeempfindlich:

Selbst bei 77 K ($-196^{\circ}C$) erfolgt rasche Photolyse zu H_2 , N_2 , N_2H_4 und farblosen, noch unbekannten, thermolabilen Stickstoffwasserstoffen (Kap. 4.2). Das aus Lithium-, Natrium- und Kalium-tosylhydrazid gewinnbare Diimin ist bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs eben noch metastabil und zersetzt sich ab 94 K ($-179^{\circ}C$) gemäß:



Noch wesentlich thermolabiler ist das aus Cäsiumtosylhydrazid erhaltene Isodiimin. Seine unter Wasserstoffentwicklung ablaufende Thermolyse beginnt bereits bei 30 K ($-243^{\circ}C$). Auch sein Gesamtthermolyseverhalten ist deutlich geändert: Es disproportioniert und dimerisiert sich nicht. Die Hauptthermolysereaktion ist die Spaltung in N_2 und NH_3 ; darüber hinaus zerfällt es in N_2 und H_2 (Kap. 4.1.3).

Gasförmiges N_2H_2 ist bei Drücken $< 5 \cdot 10^{-4}$ Torr (Diimin) bzw. $< 10^{-5}$ Torr (Isodiimin) bei Raumtemperatur metastabil und läßt sich (im Dunkeln) durch meterlange Glasröhren transportieren. Die Thermolyseproduktzusammensetzung von gasförmigem Diimin hängt von der Thermolysetemperatur ab. Oberhalb $140^{\circ}C$ steigt der Anteil der Zerfallsreaktion zuungunsten der Disproportionierung an (Kap. 4.1.3.b).

N_2H_2 wirkt nicht nur gegen sich selbst (Thermolyse), sondern ganz im allgemein als reaktives Reduktionsmittel. Bekannt ist bereits die Fähigkeit, CC- und NN-Mehrfachbindungen zu hydrieren. Mit den neuen N_2H_2 -Quellen eröffnen sich nunmehr präparativ einfache und effektvolle Möglichkeiten zur Doppelbindungshydrierung auch in protischen Lösungsmitteln oder in der Gasphase (Kap. 4.3). Interessant ist in diesem Zusammenhang die aufgefundene, formal ähnliche, jedoch schon bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ablaufende Hydrierung von (Triplett)-Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid. Ferner wurde in der Umsetzung von Diimin mit CCl_4 zu HCCl_3 , H_2CCl_2 und HCl erstmals eine N_2H_2 -Hydrierung von Einfachbindungen beobachtet. Die starke Reduktionswirkung von N_2H_2 belegen ferner die Reaktionen mit P_2O_5 und konz. H_2SO_4 , die zu weißem Phosphor und schwefeliger Säure führen (Kap. 4.6).

Weniger ausgeprägt ist das Verhalten von Diimin als Oxidationsmittel. Es dokumentiert sich bisher nur in der N_2H_2 -Thermolyse (Bildung von Hydrazin bzw. Ammoniak). Auch über das Verhalten von N_2H_2 als Säure bzw. Base ist noch wenig bekannt. Möglicherweise wirkt N_2H_2 in seiner Reaktion mit Ammoniak (Kap. 4.5) als Säure, in seiner Reaktion mit Chlorwasserstoff (Kap. 4.6) als Base.

E Literatur

- 1) N.Wiberg, W.-Ch.Joo und W.Uhlenbrock, Angew.Chem.80,661(1968);
N.Wiberg, Angew.Chem.83,379(1971).
- 2) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Angew.Chem.77,368(1965).
- 3) N.Wiberg und H.-W.Häring, unveröffentlicht.
- 4) S.Foner und R.L.Hudson, J.chem.Phys.28,719(1958).
- 5) J.Thiele, Liebigs Ann.Chem. 271,127(1892).
- 6) F.Raschig, Angew.Chem. 23,972(1910).
- 7) H.Wieland: "Die Hydrazine", F.Enke Verl., Stuttgart 1913.
- 8) E.J.Cuy und W.C.Bray, J.Am.Chem.Soc. 46,1786(1924).
- 9) R.E.Kirk und A.W.Browne, J.Am.Chem.Soc. 50,337(1928).
- 10) W.Higginson, D.Sutton und P.Wright, J.Chem.Soc.(London) 1953,1380;
W.Higginson und D.Sutton, ibid. 1953,1402.
- 11) J.Kahn und R.Powell, J.Am.Chem.Soc. 76,2568(1954).
- 12) S.Karp und L.Meites, J.Am.Chem.Soc. 84,906(1962).
- 13) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, THL 1961,353.
- 14) P.Falciola und A.Mannino, Ann.Chim.Appl. 2,351(1914);
P.Falciola Gazz.Chim.Ital. 50,I, 162(1920).
- 15) J.van Alphen, Rec.Trav.Chim. 44,1064(1925).
- 16) J.Vorisek, Chem.Listy 26,285(1932); Coll.Trav.Chim.Tchecosl., 5
466(1933).
- 17) M.K.Pajari, Fette und Seifen 51,347(1944).
- 18) F.Aylward und C.V.Narayana Rao, J.appl.Chem., 1956, 6248;
F.Aylward und M.Sawistowska, Chem. and Ind. 1962,484.
- 19) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Tetrahedron Letters 1961,353.
- 20) E.J.Corey, W.L.Mock und D.J.Pasto, Tetrahedron Letters 1961,347.
- 21) E.E.van Tamelen, R.S.Dewey und R.J.Timmons, J.Am.Chem.Soc. 83,3725
(1961); 3729(1961).
- 22) H.R.Müller, Diss.Universität Würzburg 1962.
- 23) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Angew.Chem. 75,298(1963).
- 24) Übersichtsartikel:
I.Fischler und E.Koerner v. Gustorf†, Naturwissenschaften 62,63
(1975); A.Yamamoto, Kagaku (Kyoto) Zokan 63,9(1974); J.Chatt,
F.R.S. und G.J.Leigh, Chem.Soc.Rev. 1,121(1972); R.W.Hardy,
F.C.Burns und G.W.Parshall: "The Chemistry and Biochemistry of
Nitrogen Fixation", Plenum Press, London 1971.
- 25) L.A.Nikonova, N.I.Perishikova, M.V.Bodeiko, L.G.Oliinyk, D.N.
Sokolov und A.E.Shilov, Dokl.Akad.Nauk.SSR 216,140(1974).

- 26) J.W.Nibler und V.E.Bondybey, J.Chem.Phys. 60,1307(1974)
finden in dem bei -50°C wieder verdampften 77 K-Kondensat der
Hydrazinradiolysegase mittels Elektronenbeugung nur NH_3 , vgl.
dagegen¹⁰⁹⁾.
- 27) G.W.Wheland und P.S.K.Chen, J.Chem.Phys. 24,67(1956).
- 28) J.Alster und L.A.Burnelle, J.Am.Chem.Soc. 89,1261(1967).
- 29) M.B.Robin, R.R.Hart und N.A.Kübler, J.Am.Chem.Soc. 89,1564(67).
- 30) J.M.Lehn und B.Munsch, Theor.Chim.Acta 12,91(1968).
- 31) M.S.Gordon und H.Fischer, J.Am.Chem.Soc. 90,2471(1968).
- 32) L.J.Schaad und H.B.Kinser, J.Phys.Chem. 73,1901(1969).
a) B.M.Gimarc, J.Am.Chem.Soc. 92,266(1970).
- 33) D.P.Wong, W.H.Fink und L.C.Allen, J.Chem.Phys. 52,6291(1970).
- 34) H.Yamabe, H.Kato und T.Yoneza, Bull.chem.Soc.Jpn. 44,22(1971).
- 35) L.Random, J.W.Hehre und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 93,289(1971).
- 36) R.Dichfield, J.E.Del Bene und J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc. 94,
703(1972).
- 37) L.J.Hayes, F.P.Billingsley II und C.Trindle, J.Org.Chem. 37,
3924(1972).
- 38) D.W.Genson und R.E.Christofferson, J.Am.Chem.Soc. 94,6904(1972).
- 39) N.C.Baird und J.R.Swenson, Can.J.Chem. 51,3097(1973).
- 40) G.Wagnière, Theoret.chim.Acta (Berl.) 31,269(1973).
- 41) N.C.Baird und R.F.Barr, Can.J.Chem. 51,3303(1973).
- 42) N.W.Winter und R.M.Pitzer, J.Chem.Phys. 62,1269(1974).
- 43) E.R.Talaty, A.K.Schwartz und G.Simons, J.Am.Chem.Soc. 97,972(75).
- 44) K.Vasudevan, S.D.Peyerimhoff, R.J.Bünker, W.E.Kammer und H.Hsu,
Chem.Phys. 7,187(1974).
- 45) R.Ahlrichs und V.Stämmler, Chem.Phys.Lett. 37,77(1976).
- 46) M.Bernard, W.P.Krämer und G.H.F.Diercksen, vergl.1.c. 45).
- 47) J.M.Howell und L.J.Kirschenbaum, J.Am.Chem.Soc. 98,877(1976).
- 48) W.von Niessen, W.Domcke, L.S.Cederbaum und W.P.Krämer,
pers.Mitteilung.
- 49) W.Lwowski: "Nitrenes", J.Wiley & Sons, New York,1970.
- 50) E.M.Kosower, Acc.Chem.Res. 4,193(1971).
- 51) H.Suzuki: "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic
Molecules", Academic Press, New York 1967,S.499.
- 52) C.R.Brundle, M.B.Robin, N.A.Kübler und H.Basch, J.Am.Chem.Soc.
94,1451(1972).
- 53) D.P.Chong, F.G.Herring und D.McWilliams, J.El.Spety. 7,445(75).
- 54) T.Koopmans, Physica (Utrecht) 1,104(1934).

- 55) R.S.Dewey und E.E.van Tamelen, J.Am.Chem.Soc. 83,3729(1961).
- 56) H.O.Pritchard und H.A.Skinner, Chem.Rev. 55,771(1955).
- 57) O.Diels, S.Schmidt und W.Witte, Chem.Ber. 71,1186(1931).
- 58) G.T.Armstrong und S.Marantz, J.Chem.Phys. 38,169(1963).
- 59) G.Merenyi, G.Wettermark und B.Roos, Chem.Phys. 1,340(1973).
- 60) D.J.Anderson, T.L.Gilchrist, D.C.Horwell und C.W.Rees, J.Chem. Soc. (C), 576(1970) und dort zit. frühere Rees'sche Arbeiten.
- 61) W.Lwowski, Angew.Chem. 79,922(1967).
- 62) A.G.Anastassiou, J.Am.Chem.Soc. 90,1527(1968).
- 63) R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81,797(1969).
- 64) J.M.Lehn, Fortschr.chem.Forsch. 15,311(1970).
- 65) In die Rechnung wurden folgende Bildungswärmen eingesetzt (kcal/mol)
 - a) H_2 : -104^{165} ; NH_3 : $-11,0(g)^{165}$
 - b) N_2H_4 : $+22,7(g)^{167}$
 - c) HN_3 : $+70,3(g)^{166}$.
- 66) Daß dieses System in der Tat über Diimin als Zwischenstufe reduziert, wurde von G.N.Schrauzer erkannt, bewiesen und 1976 an der Universität München vorgetragen.
- 67) G.N.Schrauzer, G.W.Kiefer, K.Tano und P.A.Doemeny, J.Am.Chem. Soc. 96,641(1974).
- 68) C.V.King, J.Am.Chem.Soc. 62,379(1940).
- 69) E.Schmitz, R.Ohme und S.Schramm, Angew.Chem. 75,208(1963); E.Schmitz, Angew.Chem. 76,197(1964).
- 70) E.J.Corey und W.L.Mock, J.Am.Chem.Soc. 84,685(1962).
- 71) S.G.Cohen, R.Zand und C.Steel, J.Am.Chem.Soc. 83,2895(1961).
- 72) m-, p-, o-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazide: W.Thier, Diss.Universität Würzburg.
- 73) N.Wiberg, H.Bachhuber und G.Fischer, Angew.Chem. 84,889(72); N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Chem.Ber. 107,1456(1974).
- 74) F.Feher und K.H.Linke, Z.anorg.allg.Chem. 344,18(1966).
- 75) J.Jander und M.Engelhardt in "Developments in Inorg.Nitrogen Chem." (C.B.Colburn,Edit.) Vol 2, Elsevier, N.Y.1973,S.83.
- 76) E.Schmitz und R.Ohme, Angew.Chem. 73,807(1961); vergl.auch: F.Raschig: "Schwefel- und Stickstoffstudien", Verl.Chemie, Leipzig-Berlin 1924.
- 77) V.H.Diebeler: "Adv. in Mass Spectrom." (Waldron,Edit.) Pergamon Press (London), (1959), S.443.
- 78) R.Appel und W.Büchner, Angew.Chem. 73,807(1961); Liebigs Ann. Chem. 654,1(1962).

- 79) D.A.Dows und G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 23,1258(1955).
- 80) R.Buyle, A.van Overstraeten und F.Eloy, Chem. and Ind. 1964,839.
- 81) D.J.Cram und J.S.J.Bradshaw, J.Am.Chem.Soc. 85,1108(1963).
- 82) K.Homann, D.E.MacLean und H.G.Wagner, Naturwissenschaften 52,
12(1965).
- 83) E.M.Willhoft und A.J.B.Robertson, Chem.Comm. 1967,385.
- 84) A.N.Terenin, B.L.Kurbatov und F.I.Vilesov, Tr.Khim.J.Khim.
Tekhnol 4,181(1961); (C.A. 56,3058a(1962)).
- 85) C.E.Milton, J.Chem.Phys. 45,4414(1966).
- 86) S.F.Nelson, J.Am.Chem.Soc. 96,5669(1974).
- 87) D.M.Lemal, F.Menger und E.Coats, J.Am.Chem.Soc. 86,2395(1964),
- 88) D.M.Lemal, T.W.Rave und St.D.McGregor, J.Am.Chem.Soc. 85,1944(1963)
- 89) Ch.E.Miller, J.Chem.Educ. 42,254(1965).
- 90) N.Wiberg, S.K.Vasisht, G.Fischer und E.Weinberg, Chem.Ber. 109,
710(1976).
- 91) W.Schneid, Diss.Universität München 1977.
- 92) D.E.Milligan und M.E.Jacox, J.Chem.Phys. 41,2838(1964).
- 93) K.Rosengren und G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 43,507(1965) und
dort zit.Lit.; vgl.ferner 46).
- 94) F.O.Rice und F.Scherber, J.Am.Chem.Soc. 77,291(1955).
- 95) S.N.Foner und R.L.Hudson, J.Chem.Phys. 29,442(1958).
- 96) S.N.Foner und R.L.Hudson in: Adv.Chem.Ser. 36,43(1962).
- 97) C.Willis und R.A.Back, Can.J.Chem. 51,3605(1973).
- 98) V.E.Bondybey und J.W.Nibler, J.Chem.Phys. 58,2125(1973).
- 99) E.J.Blau und B.F.Hochheimer, J.Chem.Phys. 41,1174(1964).
- 100) J.Kroner, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 101) F.K.McTaggart in: "Plasma Chemistry in Electrical Discharges",
Elsevier, London, 1967, Kap. 3,4;
H.Suhr, Angew.Chem. 84,876(1972) und dort zit.Lit..
- 102) D.A.Dows, G.C.Pimentel und E.Whittle, J.Chem.Phys.23,1606(55).
- 103) C.Willis, R.A.Back und J.G.Purdon, Int.J.Chem.Kin. XX,XXX(77).
- 104) C.Willis, R.A.Back und J.M.Parsons, J.Photochem. 6,253(1976).
- 105) G.Preiner, Diss. in Vorbereitung;
N.Wiberg und G.Preiner, Angew.Chem. 89,343(1977).
- 106) D.C.Frost, S.T.Lee, C.A.McDowell und N.P.C.Westwood, J.Chem.Phys.
64,4719(1976).
- 107) K.Gollnick in: "Radiation Research, Biomedical, Chemical and
Physical Perspectives" (Nygaard et al. Edit.), Acad.Press New York
(1975), S.590.

- 108) K.Gollnick, G.O.Schenk: "Oxygen as a Dienophil" in 1,4-Cycloadditionen Reactions: The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Syntheses (J.Hamer, Edit.), Academic Press New York, (1967), S.255; D.E.Kearns, Chem.Rev. 71,395(1971).
- 109) R.A.Back und C.Willis, Can.J.Chem. 52,2513(1974).
- 110) F.W.Lampe, J.L.Franklin und F.H.Field: "Progress in Reaction Kinetics" (G.Porter, Edit.), Pergamon Press Oxford (1961), Vol.1, S.87; S.Glasstone, K.J.Laidler, H.Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw Hill, New York, 1941,S.151.
- 111) K.Freudenberg und F.Blümel, Liebigs Ann.Chem. 440,51(1924).
- 112) C.H.DePuy und D.H.Froemmsdorf, J.Am.Chem.Soc. 82,636(1960).
- 113) U.Wannagat und H.Niederprüm, Chem.Ber. 94,1540(1961).
- 114) Für die Möglichkeit, diese Messungen auszuführen, danken wir den Herren M.Hutter† und J.Härtle vom Zentrallaboratorium der Bayerischen Berg-, Hütten- und Salzwerte AG.
- 115) N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Angew.Chem. 88,386(1976).
- 116) A.Trombetti, J.Chem.Soc. (A) 1971,1086.
- 117) D.H.Hunneman und V.Christ: "CH7 Application Note Nr. 16: Exact Mass Determination Using a Single Focussing MS,Varian MAT.
- 118) N.Wiberg, H.Bayer und H.Bachhuber, Angew.Chem. 87,202(1975).
- 119) A.A.Frost und R.G.Pearson: "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verl. Chemie, Weinheim, 1964, Kap.2.
- 120) F.Seel und C.Bliefert, Z.anorg.allg.Chem. 394,187(1972).
- 121) O.Piloty, Ber.dtsch.chem.Ges. 29,1559(1896).
- 122) "Handbuch der präp.anorg.Chemie"(G.Brauer Herausg.), Enke-Verl. Stuttgart 1975, S.464.
- 123) F.C.Kohout und F.W.Lampe, J.Chem.Phys. 45,1074(1966).
- 124) Landolt-Börnstein 2, 2a, Springer 1960,S.54.
- 125) F.Fichter und E.Stocker, Helv.Chim.Acta 7,1071(1924).
- 126) DRP 561 521 (1930), Farb- und Gerbstoffwerke C.Flesch jun.
- 127) H.Fuhr, Z.Naturf. 28c,302(1973) und dort zit.Lit..
- 128) E.Wassermann, V.J.Kuck, W.M.Delevan und W.A.Yager, J.Am.Chem.Soc. 91,1040(1969).
- 129) S.N.Foner und R.L.Hudson, J.Chem.Phys. 36,2676(1962).
- 130) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Aufl.,Sauerstoff Lieferung 7,S.2196, Verl. Chemie, Weinheim 1966.
- 131) "Systematic Identification of Organic Compounds", R.-L.Shriner, R.C.Fuson and D.Y.Curtin, Wiley & Sons, New York 5th Edit.
- 132) F.Sommer und H.Pincas, Ber.Deut.Chem.Ges. 48,1963(1915).
- 133) A.Kurtenacker und J.Wagner, Z.anorg.allg.Chem. 120,261(1922).
- 134) H.W.Häring, Diplomarbeit Universität München 1972.

- 135) G.Holzmann und R.Minkwitz, Z.anorg.allg.Chem. 413,72(1975).
- 136) C.Willis, F.P.Lossing und R.A.Back, Can.J.Chem. 54,1(1976).
- 137) V.H.Dibeler, R.M.Reese und J.L.Franklin, J.Am.Chem.Soc. 83,1813 (1961).
- 138) R.I.Reed und W.Snedden, J.Chem.Soc. 1959,4132;
S.W.Benson, J.Chem.Educ. 42,507(1965).
- 139) Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Positive Ions, J.L.Franklin, J.G.Dillard, H.M.Rosenstock, J.T.Herron, K.Draxl und F.H.Field, Nat.Std.Ref. Data System, Washington.
- 140) R.E.Fox, W.M.Hickan, T.Kjeldaas und D.J.Grove, Phys.Rev. 84,859 (1951); Rev.Sci. Instr. 12,1101(1955).
- 141) P.Marmet, Can.J.Phys. 42,2102(1964).
- 142) B.N.McMaster: "Mass Spectrometry" Vol. 3, (R.A.W.Johnstone, Edit. The Chem.Soc. London, 1968, S.47ff;
M.R.Litzow und T.R.Spalding: "Mass Spectrometry" of Organometallic Compounds", Elsevier, 1973; S.68 ff.
- 143) Gebrauchsanweisung zum Fox-Betriebsgerät, Fa.Atlas MAT (Varian) Bremen.
- 144) Allgemeine Richtlinien für die Messung von AP: F.H.Field und J.L.Franklin: "Electron Impact Phenomena and Properties of Gaseous Ions", Acad.Press, New York, 1957; J.D.Waldron und K. Wood, Mass Spectrometry, Report Conf., Manchester, Engl. 1950, publ. 1952, S.16.
- 145) D.J.Knowles und A.J.C.Nicolsen, J.Chem.Phys. 60,1180(1974).
- 146) Edelgaswerte: C.E.Moore, NBS (US) Circ. 476, 1958.
- 147) W.B.Nottingham, Phys. Rev. 55,203(1939);
E.M.Clarke, Can.J.Phys. 32,764(1962).
- 148) J.E.Collin, Can.J.Chem. 40,2172(1962).
- 149) D.C.Frost und C.A.McDowell, Prog.Roy.Soc.(London) A230,227(55).
- 150) D.C.Frost und C.A.McDowell: "Advances in Massspectrometry" (Waldron, Edit.), Pergamon Press, London (1959), S.413.
- 151) C.A.McDowell, J.Chem.Phys. 24,618(1956).
- 152) F.P.Lossing, R.H.Emmel, B.G.Giessner und G.G.Meisels, J.chem.Phys. 54,5431(1971).
- 153) J.E.Collin: "Mass Spectrometry" (R.I.Reed, Edit.) Acad.Press, New York (1965), S.214.
- 154) A.G.Harrison: "Topic of Organic Mass Spectrometry" (A.L.Burlingame, Edit.), Wiley-Interscience, New York (1970), S.121.

- 155) J.Jalonen und K.Pihlaja, Org.Mass.Spectr. 7,1203(1973);
l.c. 153), S.390.
- 156) W.A.Chupka, J.Chem.Phys. 30,191(1959);
W.A.Chupka und J.Berkowitz, ibid. 32,1546(1960);
E.Murad und M.G.Ingham, ibid. 41,404(1964).
- 157) l.c. 154), S.129f.
- 158) R.Taubert, Z.Naturf. 19a,911(1964);
C.E.Klots, J.Chem.Phys. 41,117(1964).
- 159) R.Fuchs und W.Taubert, Z.Naturf. 20a,823(1965);
T.W.Shannon, F.W.McLafferty und C.R.McKinney, Chem.Comm. 1966,478
- 160) A.S.Werner, B.P.Tsai und T.Baer, J.Chem.Phys. 60,3650(1974).
- 161) A.Trombetti, Can.J.Phys. 46,1005(1968).
- 162) M.Carlotti, J.W.C.Johns und A.Trombetti, Can.J.Phys. 52,840(74).
- 163) D.A.Dows und G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 23,1258(1955).
- 164) R.E.Fox, J.Chem.Phys. 35,1379(1961): 14,01 eV;
Y.Kaneko, J.Phys.Soc.Japan, 16,1587(1961): 14,11 eV.
- 165) Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS
Washington, Circular 500 (1952) und Technical Notes 270 1-5
(1956-1971).
- 166) Handbook of Chemistry and Physics, (R.C.West, Edit.), CRC, Cleveland, 52th-Edit.
- 167) L.F.Audrieth und B.A.Ogg: "The Chemistry of Hydrazine", Wiley
New York (1951), S.76.
- 168) M.Szwarc, Proc.Roy.Soc. (London) A198, 267(1949).
- 169) D.M.Golden und S.W.Benson, Chem.Rev. 69,125(1969).
- 170) S.W.Benson, J.Chem.Educ. 42,502(1965).
- 171) N.C.Baird, J.Chem.Phys. 62,300(1975).
- 172) W.L.Jolly: "The Inorganic Chemistry of Nitrogen", Benjamin
New York (1964).
- 173) A.P.Altshuller, J.Chem.Phys. 22,1947(1954).
- 174) H.E.Avery und J.N.Bradley, Trans.Faraday Soc. 60,854(1964).
- 175) F.Stuhl und K.H.Welge, Z.Naturf. 18a,900(1963).
- 176) P.E.Cade und W.Huo, J.Chem.Phys. 47,614(1967).
- 177) R.T.Sanderson, J.Inorg.Nucl.Chem. 30,375(1968);
K.Jones: "Comprehensive Inorganic Chemistry" (A.F.Trotman-Dickenson, Edit.), Pergamon Press, Oxford (1973),S.164.
- 178) H.Okabe und M.Lenzi, J.Chem.Phys. 47,5241(1967).
- 179) R.Minkwitz, Z.anorg.allg.Chem. 411, 1(1975).
- 180) R.A.Back, C.Willis und D.A.Ramsay, Can.J.Chem. 52,1006(1974).

- 181) J.G.Calvert und J.N.Pitts: "Photochemistry", Wiley, New York (1960).
- 182) R.F.Hutton und C.Steel, J.Am.Chem.Soc. 86,745(1964).
- 183) P.S.Engel und C.Steel, Acc.Chem.Res. 6,275(1973).
- 184) M.N.Ackermann, M.R.Hallmark, S.K.Hammond und A.N.Roe, Inorg.Chem. 11, 3076 (1972)
- 185) J.R.During, C.B.Pate und W.C.Harris, J.Chem.Phys. 56,5652(1971).
- 186) R.H.Sanborn, J.Chem.Phys. 33,1855(1960).
- 187) N.Wiberg, S.K.Vasisht und G.Fischer, Angew.Chem. 88,257(1976).
- 188) J.E.Anderson und J.M.Lehn, J.Am.Chem.Soc. 89,81(1967).
- 189) A.D. und C.Baker, C.R.Brundle und D.W.Turner, Int.J.Mass Spectrom. Ion Phys. 1,285(1968).
- 190) P.A.States und H.W.Morgan, J.Chem.Phys. 31,553(1959).
- 191) Y.Paguin und W.Forst, Int.J.Chem.Kin. 5,691(1971);
J.B.Levy und B.K.W.Copeland, J.Am.Chem.Soc. 82,5314(1960);
W.Forst und O.K.Rice, Can.J.Chem. 41,562(1963).
- 192) S.K.Vidyardhi, C.Willis und R.A.Back, J.Phys.Chem. 80,559(1976).
- 193) G.Ziegler, Diss. Universität München, 1977.
- 194) nach Bock und Rudolph: l.c. 122) S.452.
- 195) A.N.Wright und C.A.Winkler: "Active Nitrogen" Academic Press, New York (1968).
- 196) S.Foner und R.L.Hudson, J.Chem.Phys. 25,601(1956).
- 197) E.Haselbach und E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta 54,1575(1970);
R.J.Boyd, J.C.Bunzli, J.P.Snyder und M.L.Heyman, J.Am.Chem.Soc. 95,2013(1973).
- 198) l.c. 142), S. 43.

Gerd Fischer

Lebenslauf

13. 7.1942 in Augsburg geboren
Eltern: Franz Fischer, Oberlehrer
Therese Fischer, Lehrerin

1948 - 1953 Volksschulen in Taiting, Kreis Friedberg
und Peißenberg, Kreis Weilheim/Obb.

1953 - 1962 Oberrealschule mit Gymnasium in Weilheim/Obb.
1962 Abschluß: Abitur

1962 - 1964 Bundeswehr, ausgeschieden als Leutnant d.Res.

1964 - 1970 Studium der Chemie an der Universität München

13.10. 1970 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Nov. 1970 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie
bis Okt.1971 der Universität München, Prof. Dr. N. Wiberg

seit Nov.1971 Doktorarbeit am selben Institut (Prof.Dr.N.Wiberg)

seit Okt.1972 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaft-
lichen Assistenten

